www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

PHILIPS TECHNISCH TIJDSCHRIFT

JAARGANG 32, 1971, no. 4

Beheersing van de eigenschappen van elektrokeramische materialen via hun microstructuur

G. H. Jonker en A. L. Stuijts

Misschien is de niet-ingewijde geneigd te denken dat de keramische bereidingswijze het alleen maar mogelijk maakt op economisch verantwoorde wijze materialen te produceren met acceptabele eigenschappen, waar de monokristallijne vorm eigenlijk ideaal zou zijn maar moeilijk realiseerbaar. Inderdaad is het maken van eenkristallen van de materialen waar het in dit artikel om gaat een moeilijke en kostbare, zo niet onmogelijke zaak. Voorts doen zich inderdaad gevallen voor waarin een eenkristal ideaal zou zijn, en het keramische produkt niet ideaal is maar wel acceptabel. Maar in vele gevallen is de keramische bereidingswijze juist essentiëel; zij biedt extra-vrijheidsgraden, die nieuwe combinaties van eigenschappen mogelijk maken. Dit aspect vooral maakt de moderne keramische technologie zo boeiend.

Inleiding

Het doel dat de keramicus zich van oudsher stelde was het vervaardigen van keramische voorwerpen die mechanisch voldoende sterk zijn. De sterkte van zijn eindprodukt — een samenhangend geheel ontstaan door het sinteren van een poeder — werd in het bijzonder bedreigd door porositeit, een vorm van gebrek aan samenhang, en door inwendige spanningen, een gevolg van de aanwezigheid van meerdere fasen (kristallijne fasen die in chemisch of kristallografisch opzicht verschillen, of een amorfe, glasachtige fase; zie *fig. 1*). Men zou dan ook kunnen zeggen dat het ideaal een *éénfasig* en *volledig dichtgesinterd* produkt was.

Sinds de jaren veertig is de keramische technologie bezig zich te ontwikkelen van een empirische tot een op wetenschappelijke inzichten gefundeerde methode van materiaalbereiding. Gedurende deze „renaissance in de keramische technologie" openden zich nieuwe toepassingsgebieden, en in gelijke tred daarmee verfijnde zich het doel van de keramicus [2]. Het werd steeds duidelijker dat niet alleen de mechanische sterkte maar ook andere eigenschappen (mechanische, elektrische, magnetische) sterk beïnvloed kunnen worden door de keramische „microstructuur", en dat deze microstructuur, naast porositeit en aantal fasen, ook andere belangrijke aspecten heeft: de grootte van de samenstellende kristallieten, hun grootte-verdeling, de grenzen tussen

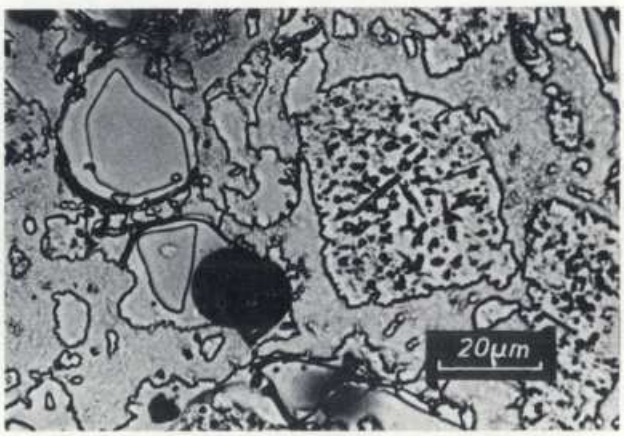


Fig. 1. De microstructuur van porselein, een typisch conventioneel keramisch produkt. (Ontleend aan Lundin [11].) In een glasachtige kleimatrix met vele nog onopgeloste kleideeltjes ziet men links twee kwartskristallieten, omgeven door een opgeloste rand; rechts van de onderste kristalliet een grote porie (zwart), en verder naar rechts een grote rest veldspaat met daarin een begin van uitscheiding van mullietkristallen.

Prof. dr. G. H. Jonker, destijds medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven, thans hoogleraar in de Materiaalkunde voor de Elektrotechniek aan de Technische Hogeschool Twente; prof. ir. A. L. Stuijts, medewerker van Philips' Natuurkundig Laboratorium te Eindhoven en buitengewoon hoogleraar in de Technologie van Anorganische Materialen aan de Technische Hogeschool Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

de kristallieten, en het al of niet gericht zijn van de kristallieten („textuur"). De moderne keramicus tracht derhalve, met bepaalde eigenschappen voor ogen, in zijn produkt een *optimale microstructuur* te realiseren.

Dit is in het bijzonder van toepassing op keramische materialen die vervaardigd worden ten behoeve van de elektrotechniek. Dit zijn diëlektrische, magnetische en halfgeleidende oxiden van een vaak ingewikkelde chemische samenstelling. Zij bevatten, in tegenstelling met de traditionele keramiek, meestal geen materiaal dat zich in een glasfase bevindt.

Om de microstructuur te kunnen optimaliseren moet men zowel de relaties tussen microstructuur en eigenschappen doorgronden als de vereiste microstructuur kunnen realiseren. Dat dit laatste steeds beter lukt, is te danken aan nieuwe inzichten in de sinterprocessen en aan de ontwikkeling van nieuwe keramische procédés. Daaraan zullen wij eerst een hoofdstuk wijden [3]. Daarna zullen wij aan een aantal specifieke toepassingen van moderne elektrokeramische materialen het uitbuiten van telkens een ander aspect van de microstructuur illustreren.

Het zal daarbij duidelijk worden dat de ontwikkeling van moderne elektrokeramische materialen van hoge kwaliteit slechts tot stand kan komen door een innige samenwerking van keramici met fysici, chemici en elektrotechnici.

Voor een aantal toepassingen zou de monokristallijne vorm eigenlijk ideaal zijn. Het maken van eenkristallen van de stoffen waar het hier om gaat, met hun ingewikkelde chemische samenstelling, is echter bijzonder kostbaar en moeilijk, zo niet onmogelijk. Het is daarom van groot praktisch belang dat men van deze stoffen tegenwoordig ook keramische produkten kan maken die voor de bedoelde toepassingen zo niet ideale dan toch zeer goede eigenschappen hebben. Interessanter voor de keramicus zijn echter de gevallen waarin de polykristallijne structuur essentieel is.

Moderne keramische methodes

De eisen die men tegenwoordig zowel aan het uitgangspoeder alsook aan de te volgen sinterprocedure stelt, hebben nog steeds in de eerste plaats ten doel een dichtgesinterd produkt te verkrijgen. Daartoe moet het verdichtingsproces bij het sinteren zo snel mogelijk verlopen. Niet alleen vereenvoudigt dit de sinterprocedure zelf, het voorkomt ook dat ongewenste nevenverschijnselen, in het bijzonder kristalgroei, de overhand krijgen en het resultaat bederven.

Bij de verdichting (het opvullen van de poriën) tijdens het sinteren wordt materie getransporteerd. Zoals in I is besproken, is dit in kristallijne materialen voor een belangrijk deel een proces van *diffusie door de kristallieten heen*. Bij een nauwkeurige beschouwing blijkt de *kromming* van het oppervlak tussen porie en kristalliet essentieel te zijn voor de drijvende kracht van dit proces. In grote trekken kan men echter wel zeggen dat het proces plaatsvindt dank zij de vermindering in oppervlakte-energie bij verkleining van het totale vrije kristallietoppervlak. De verdichting vindt in het algemeen dan ook des te sneller plaats naarmate het kristallietoppervlak groter, dus de korrels kleiner zijn. *Het uitgangspoeder moet dus fijn zijn.*

Daarnaast is het, speciaal in ionogene verbindingen, mogelijk om bij een gegeven kristallietgrootte sneller te sinteren door het opvoeren van de diffusiesnelheid; dit berust op de toepassing van *defectchemische* inzichten [4]. De diffusie verloopt namelijk grotendeels via vacatures (lege roosterplaatsen), en in verbindingen moet men voor elke ionsoort vacatures in de juiste concentratie creëren; in het bijzonder kan men de diffusiesnelheid opvoeren door het aantal vacatures voor het langzaamste ion te vergroten. Dit bereikt men met een nauwkeurig gedoseerde afwijking van de stoichiometrie of met een geringe toevoeging van een extracomponent. Omgekeerd kunnen ongewilde verontreinigingen het sinterresultaat gemakkelijk bederven. Wil men de verkregen inzichten kunnen toepassen, dan moet het uitgangspoeder dus, behalve fijn en homogeen, ook *chemisch uiterst zuiver* zijn.

Kleine toevoegingen worden ook gebruikt ter bestrijding van de reeds aangestipte complicatie van kristalgroei. Deze groei komt op gang zodra de verdichting zover is gevorderd dat er grote contactvlakken tussen de kristallieten ontstaan. Hoe drastisch dit proces soms kan verlopen werd in I besproken (zie I, fig. 7). Kristalgroei is ongewenst omdat de verdere verdichting erdoor wordt geremd; bovendien is, zoals we later zullen zien, een kleine kristallietafmeting vaak juist een van de gewenste attributen van de microstructuur. Het proces kan worden bestreden met een „korrelgroeiremmer", een toevoeging die op de kristallietgrenzen terechtkomt en de beweeglijkheid daarvan vermindert, b.v. een glasachtige component die alle kristallieten met een dun huidje omhult.

Voor het verkrijgen van een fijn en tevens chemisch uiterst zuiver poeder is de traditionele wijze van poederbereiding, die in de praktijk ook thans nog vrijwel uitsluitend wordt toegepast, eigenlijk niet geschikt (*fig. 2a*). Daarbij wordt namelijk een mengsel van poeders van de samenstellende materialen eerst voorgestookt, hetgeen via een vastestofreactie tot het eigenlijke uitgangsmateriaal voor de vormgeving en het sinterproces leidt. Nu treedt er bij dit voorstoken onvermijdelijk korrelvergroving van het poeder op. Daarom moet het poeder na het voorstoken weer worden gemalen. Het is in de praktijk echter eveneens on-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

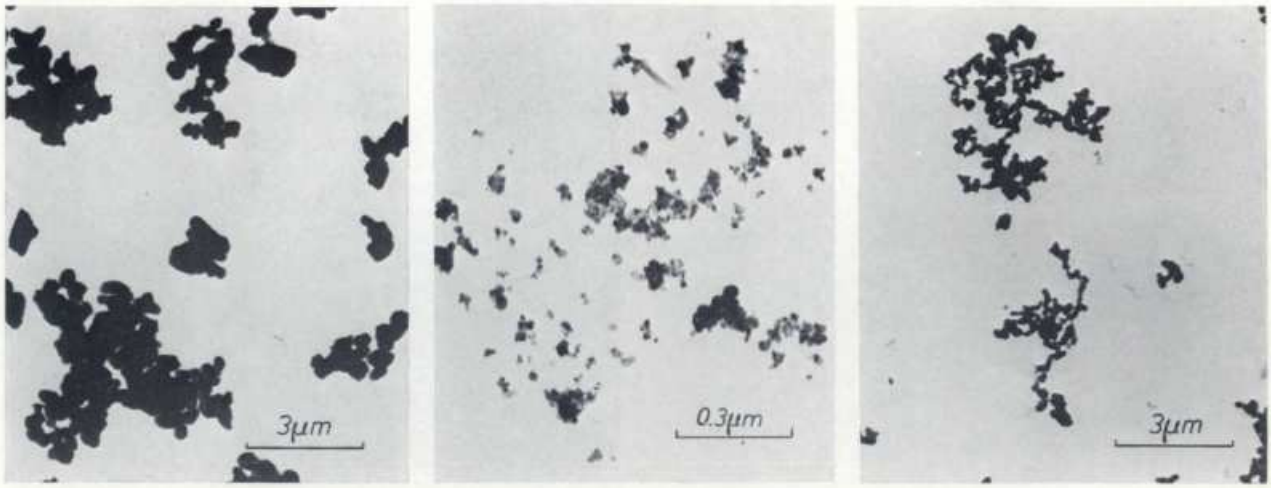


Fig. 2. Elektronenmicrofoto's van ferrietpoeders, resp. verkregen (v.l.n.r.) volgens de conventionele methode, door co-precipitatie en door sproeidrogen. In het laatste geval krijgt men conglomeraten van deeltjes. Ondanks deze conglomeraatvorming is het poeder zeer sinterreactief en kan het volledig worden dichtgesinterd. (Men lette op het verschil in vergroting tussen de middelste en de twee andere opnamen.)

vermijdelijk dat het daarbij wordt verontreinigd door slijtage van de maalapparatuur. Nieuwe methodes van poederbereiding zijn derhalve vereist.

Wij stippen drie nieuwe methodes aan, die thans intensief worden bestudeerd: de co-precipitatie, het vriesdrogen en het sproeidrogen. Deze methodes zijn alle nat-chemisch van karakter. Men gaat uit van een vloeibare oplossing, prepareert hieruit, hetzij door precipitatie hetzij door verdamping van het oplosmiddel, een vast mengsel van zouten, en ontleedt deze vervolgens door verhitting.

De methode van *co-precipitatie* wordt op laboratoriumschaal reeds veel toegepast bij de bereiding van bariumtitanaat en verwante verbindingen alsmede van ferrieten. Als voorbeeld geven wij de bereiding van nikkelferriet. Men maakt een oplossing van zouten die Ni- en Fe-ionen in de juiste verhouding bevat, en vermengt deze met een oplossing van natriumcarbonaat. Uit het mengsel slaat nikkelijzercarbonaat neer. Na filtratie wordt het verkregen poeder door wassen van Na-ionen ontdaan. Bij verhitting ontstaat een gemengd Ni-Fe-oxide, dat reeds bij betrekkelijk lage temperatuur (b.v. 300 °C) in nikkelferriet overgaat. Op deze wijze kan men een poeder verkrijgen met deeltjes die kleiner zijn dan 10 nm (fig. 2*b*).

Bij het *vriesdrogen* [5] spuit men een waterige oplossing van zouten in fijn verdeelde vorm in een gekoeld bad, b.v. van hexaan. De druppeltjes bevriezen daarin zo snel dat segregatie van de ingrediënten wordt voorkomen. De bevroren druppeltjes worden vervolgens in een vriesdroger door sublimatie van water ontdaan. Daarna verhit men het verkregen zoutenmengsel, zoals bij alle drie de besproken methodes, om de gewenste verbinding te verkrijgen.

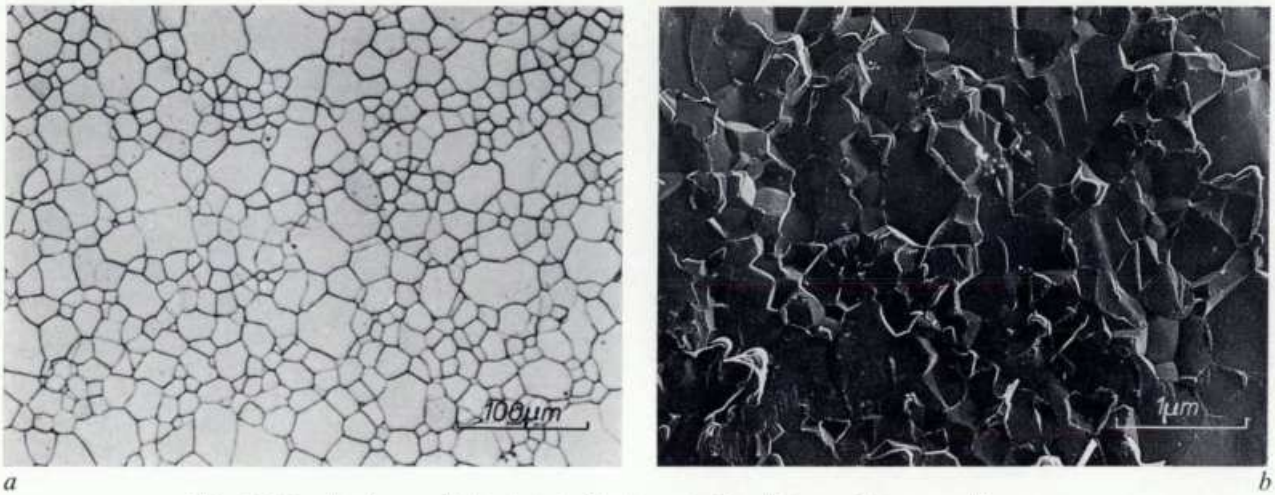
Bij het *sproeidrogen* [6] ten slotte, brengt men de oplossing in fijn verdeelde vorm in direct contact met een hete gasstroom (fig. 2*c*). Doordat de druppeltjes zeer klein zijn (10 à 20 μm) wordt het water zeer snel onttrokken, en de segregatie daarmede tot een minimum beperkt.

Tot zover enkele nieuwe ontwikkelingen die betrekking hebben op de bereiding van het uitgangspoeder. Een ontwikkeling die betrekking heeft op het sinterprocédé zelf, is het sinteren onder druk, het zg. *heet persen* [7]. Het toepassen van druk bevordert het verdichtingsproces, zodat men de gewenste verdichting *in een kortere tijd* bereikt en/of *bij een lagere temperatuur*. Van de zeer belangrijke voordelen noemen we in de eerste plaats de mogelijkheid om de kristalgroei te onderdrukken; deze vindt immers des te gemakkelijker plaats naarmate de temperatuur hoger is. Zo lukt het b.v. alleen met heet persen om de korrelgrootte beneden 1 μm te houden en tegelijkertijd de porositeit be-

[1] S. T. Lundin, Electron microscopy of whiteware bodies, Trans. 4th Int. Ceramic Congress, Florence 1954.
[2] A. L. Stuijts, Renaissance in de keramische technologie, Philips techn. T. **31**, 48-57, 1970. Dit artikel zal in het vervolg worden aangeduid met I.
[3] Voor een uitvoeriger overzicht van nieuwe keramische procédés verwijzen we naar A. L. Stuijts, New fabrication methods for advanced electronic materials, Science of Ceramics **5**, 335-362, 1970.
[4] P. J. L. Reijnen, Nonstoichiometry and sintering in ionic solids, in: Problems of Nonstoichiometry (red. A. Rabenau), North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1970, blz. 219-238.
[5] Zie b.v. F. J. Schnettler, F. R. Monforte en W. W. Rhodes, Science of Ceramics **4**, 79, 1968.
[6] Zie b.v. J. G. M. de Lau, Amer. Ceramic Soc. Bull. **48**, 509, 1969.
[7] Zie b.v. G. J. Oudemans, Continu sinteren onder druk, Philips techn. T. **29**, 45-53, 1968. Voor verdere literatuur over heet persen, zie [3].

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



a b

Fig. 3. Microfoto's van dichtgesinterde ferrieten. *a*) Gepolijst en geëtst oppervlak van een ferriet dat bereid werd door sproeidrogen en conventioneel sinteren. *b*) Elektronenmicrofoto van het breukvlak van een heetgeperst ferriet. In geval *a*) is de afmeting der kristallieten omstreeks 30 µm, in geval *b*) omstreeks 1 µm.

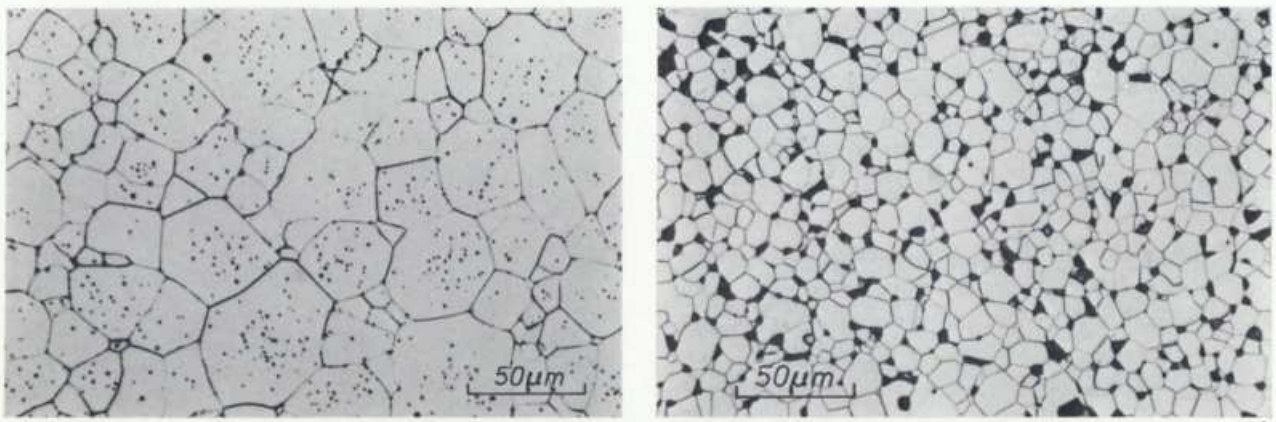
neden 1% te brengen (*fig. 3*), een eis die men tegenwoordig bij microgolfferrieten stelt, zoals we later nog zullen zien. In de tweede plaats is het effectief sinteren van enkele belangrijke materialen alleen langs deze weg goed mogelijk, omdat bij de normale sintertemperatuur de stof ontleedt, of componenten ontwijken.

Is men eenmaal in staat een „moeilijk" produkt te bereiden (b.v. met verwaarloosbare porositeit en met kleine korrels), dan ligt het voor de hand dat men eveneens een „minder moeilijk" produkt kan maken (b.v. een enigszins poreus produkt met „matig grote" korrels). Daarmede zijn wij op ons uitgangspunt terug: het realiseren van een voorgeschreven microstructuur. Voor de elektrokeramische materialen biedt met name de heetperstechniek daarbij een ruim perspectief: met de druk, de temperatuur en de verblijftijd in de matrijs kan men de microstructuur inderdaad vergaand beheersen.

Ook de genoemde defectchemie kan worden toegepast om microstructuren van geheel verschillende aard te realiseren. Typische voorbeelden ziet men in *fig. 4*: enerzijds veel kleine poriën *in* de kristallieten, anderzijds grote poriën *tussen* de kristallieten. In het laatste geval zijn tijdens het sinteren de poriën met de kristallietgrenzen meegevoerd en bij elkaar „geveegd". Deze structuren ontstaan in de ferrieten bij een klein tekort aan anionen dan wel aan kationen t.o.v. de stoichiometrische samenstelling. Op het belang hiervan komen wij nog terug.

Microstructuur en eigenschappen

De relatie tussen microstructuur en eigenschappen zullen wij in de volgende hoofdstukken illustreren aan de hand van een aantal moderne elektrokeramische materialen. In grote lijnen zien we daarbij het volgende.



a b

Fig. 4. Twee microstructuren (microfoto's van geëtste oppervlakken). *a*) Ferriet met een tekort aan anionen. De poriën zijn klein, en bevinden zich *in* de kristallieten. *b*) Ferriet met een tekort aan kationen. De poriën zijn door de bewegende kristallietgrenzen bij elkaar „geveegd": zij zijn groter dan bij (*a*), en bevinden zich geheel *tussen* de kristallieten.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In de *keramische diëlektrica* (b.v. verschillende titaanoxiden) is de situatie bijzonder eenvoudig. Kristalgrenzen vormen hier geen storing, en poriën, voor zover zij niet met elkaar en de buitenwereld in open verbinding staan, veroorzaken alleen een verdunningseffect van ondergeschikt belang. Een „open" porositeit is echter funest: dit maakt vochtopname mogelijk, waardoor de diëlektrische verliezen sterk toenemen. Deze materialen laten we verder rusten.

Interessanter voor onze beschouwingen zijn de *keramische ferromagnetica* (ferrieten) en de *keramische ferro-elektrica*, waarin de relatie tussen microstructuur en eigenschappen allerlei vormen aanneemt. De kristallieten in deze materialen zijn, beneden de „Curie-temperatuur", verdeeld in domeinen („Weiss-gebieden") die spontaan (magnetisch dan wel elektrisch) gepolariseerd zijn. Deze domeinen zijn gescheiden door zg. Bloch-wanden (*fig. 5*). De beweeglijkheid van deze Bloch-wanden nu is een belangrijke factor die men dikwijls via de microstructuur kan beïnvloeden. Beweeglijke Bloch-wanden zijn gunstig voor „zachte" eigenschappen (b.v. een grote permeabiliteit of een kleine coërcitieve veldsterkte, in het algemeen: een eigenschap waarbij de magnetische of elektrische toestand gemakkelijk verandert). Men kan die verkrijgen door grote, gave kristallieten te maken. Anderzijds zijn kleine kristallieten gunstig voor „harde" eigenschappen (b.v. remanent magnetisme). De Bloch-wanden zitten dan blijkbaar vast, of ontbreken wellicht geheel. Men kan ook poriën introduceren om de wanden te verankeren („pinning").

De invloed van de microstructuur is zeer sprekend bij bariumtitanaat [8], gedurende vele jaren de meest bekende representant van de ferro-elektrica. In keramische vorm wordt dit pas een goed ferro-elektricum (b.v. geschikt voor piëzo-elektrisch gebruik) als men ervoor zorgt dat de kristallieten uit veel domeinen bestaan, dus groot zijn. Maakt men daarentegen de kristallieten klein, dan onderdrukt men het ferro-elektrische karakter geheel, maar daarmee ook de hysteresisverliezen; dit levert een zeer waardevol diëlektricum op. Ten slotte kan men van *halfgeleidend* bariumtitanaat een uitstekende PTC-thermistor maken door te zorgen voor veel, met zuurstof bezette, kristallietgrenzen. Deze vormen stroombarrières die voor het gewenste gedrag zorgen. Op dit alles komen we uitvoeriger terug.

In tegenstelling met halfgeleidend bariumtitanaat worden andere *oxidische halfgeleiders* veel toegepast als NTC-thermistor. Deze toepassing berust op de negatieve temperatuurcoëfficiënt van de weerstand van het materiaal als zodanig. Elk merkbaar effect van de kristallietgrenzen op de weerstand is nu een storing. Hier moet men er dus juist voor zorgen dat er *geen* stroombarrières aan de kristallietgrenzen ontstaan.

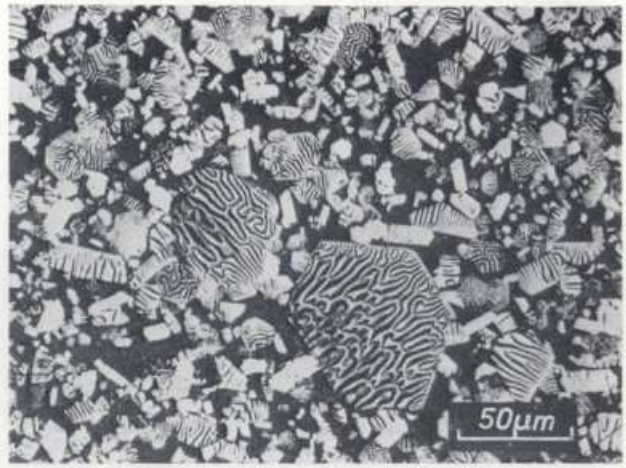


Fig. 5. Bloch-wanden in kristallieten van ferroxdure. De kristallieten zijn ingebed in een glasachtig medium (zwart). Door een dergelijke compositie lang te stoken, ontstonden de grote kristallieten die voor deze foto wenselijk waren. De zwarte lijntjes in de kristallieten zijn de Bloch-wanden, die zichtbaar zijn gemaakt met behulp van een suspensie van een fijn magnetisch poeder dat zich op de wanden concentreert.

Van de diverse aspecten van de microstructuur kwam hierboven de kristallietgrootte het duidelijkst naar voren. Ook de kristallietgrenzen werden genoemd, waarbij stroombarrières in het ene geval werden vermeden, in het andere geval gebruikt. Van dit laatste noemen we nog een duidelijk voorbeeld: bij ferrieten voor een bepaald frequentiegebied past men kristallietgrensweerstanden toe als „inwendige lamellering" om wervelstroomverliezen te bestrijden.

Een derde aspect, de porositeit, werd al even genoemd als middel om Bloch-wanden te verankeren. Meestal echter beschouwt men poriën als ongewenst, omdat zij de Bloch-wandbeweging belemmeren, interne depolarisatie veroorzaken en het inwendige veld inhomogeen maken. Een *open* porositeit bevordert, bij de bereiding van oxidische halfgeleiders, de opname of afgifte van zuurstof door de kristallietgrenzen, en is derhalve al dan niet gewenst naar gelang stroombarrières gewenst zijn. Dat open poriën voor diëlektrica funest zijn, werd reeds eerder aangestipt.

Textuur ten slotte, is b.v. van belang bij materialen waarin het magnetisch dipoolmoment een sterke voorkeur voor één kristallografische as heeft. Dan kan men door het oriënteren van de kristallieten volgens deze as de remanente magnetisatie vergroten; dit wordt toegepast in ferroxdure.

De nu volgende bespreking van een aantal specifieke eigenschappen en toepassingen is ingedeeld naar materialen en toepassingsgebieden. Dit brengt met zich mee dat de ferromagnetica en de ferro-elektrica, ondanks de sterke analogie tussen de verschijnselen in deze materialen, verder afzonderlijk worden behandeld.

[8] Zie b.v. G. H. Jonker, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **44**, 265, 1967.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Ferrieten

Voordat wij een aantal ferrietprodukten de revue laten passeren enkele opmerkingen over de uitgangsmaterialen. Bij al onze preoccupatie met de microstructuur moeten we nl. niet uit het oog verliezen dat de keuze van het materiaal zelf — de chemische samenstelling, die tevens een zekere kristalstructuur impliceert — uiteraard voorop staat als men een bepaalde toepassing op het oog heeft [9]. Zo zijn b.v. de Mn-Zn-ferrieten geschikt als uitgangsmateriaal als men een zachte eigenschap nastreeft. Deze zijn namelijk „van nature" zacht: de spins zijn daarin slechts zwak aan een kristallografische voorkeursrichting gebonden; anders gezegd, het materiaal heeft een geringe magnetische kristalanisotropie. De Ni-Zn-ferrieten zijn wat harder, sommige hexagonale ferrieten uitermate hard. De grootte van de kristalanisotropie is een intrinsieke materiaaleigenschap. Daarnaast kan het materiaal b.v. nog magnetische „spanningsanisotropie" vertonen, die het gevolg is van mechanische spanningen als het materiaal magnetostrictief is. Een maat voor de totale magnetische anisotropie is het anisotropieveld H_A. Een spin is aan zijn voorkeursrichting gebonden alsof er een magneetveld H_A in die richting stond. H_A loopt uiteen van minder dan een oersted bij de zachtste tot ruwweg 10 000 Oe bij de zeer harde ferrieten. (1 Oe = 79,6 A/m.)

De magnetische anisotropie van het uitgangsmateriaal manifesteert zich langs verschillende wegen in het eindprodukt. Letten we b.v. in het bijzonder op de permeabiliteit, dan uit een geringe anisotropie zich allereerst hierin dat de spins door een uitwendig veld gemakkelijk uit hun voorkeursrichting worden gedraaid („spinrotatie"): de „rotatiepermeabiliteit" is hoog. In hoogpermeabele ferrietprodukten is de hoofdbijdrage tot de permeabiliteit echter niet de rotatiepermeabiliteit, maar de „wandpermeabiliteit". Deze laatste is een maat voor het gemak waarmee de polarisatie verandert ten gevolge van wandverschuivingen, waarbij dus het ene domein groeit ten koste van het andere. De wandpermeabiliteit is, in tegenstelling met de rotatiepermeabiliteit, weliswaar zeer gevoelig voor de microstructuur, maar hangt toch ook wel degelijk van de intrinsieke eigenschappen van het materiaal af. Immers, een Blochwand is een overgangslaag waarin de magnetische polarisatie geleidelijk van de ene voorkeursrichting in de andere overgaat. In het midden wijkt de polarisatie sterk van de voorkeursrichting af, en de wand bevat dus een energie die des te groter is naarmate de anisotropie sterker is. Nu worden wanden met een grote energie niet gemakkelijk gecreëerd, zij hechten zich sterk aan obstakels, zijn dus weinig beweeglijk en verdwijnen ook moeilijk. Derhalve kan ook de wandpermeabiliteit alleen in materialen met een geringe magnetische anisotropie groot gemaakt worden.

Hoogpermeabele ferrieten

Voor een hoge permeabiliteit moet het materiaal zeer beweeglijke Bloch-wanden bevatten. Daartoe moeten de kristallieten groot zijn en perfect, dus zonder poriën of andere kristalfouten, en de kristalanisotropie moet klein zijn.

Zoals gezegd zijn de Mn-Zn-ferrieten hier geschikt als uitgangsmateriaal, vanwege de kleine kristalanisotropie. Deze reduceert men in de praktijk nog verder door voor een klein gedeelte van de Mn^{2+}- en Zn^{2+}-ionen Fe^{2+}-ionen te substitueren, d.w.z. men maakt mengkristallen van het oorspronkelijke ferriet met Fe_3O_4. Bij de juiste verhouding vertoont de gemiddelde kristalanisotropie als functie van de temperatuur zelfs een nuldoorgang bij kamertemperatuur. Bovendien heeft Fe_3O_4 een grote positieve magnetostrictie en compenseert daardoor gedeeltelijk de kleine negatieve magnetostrictie van de onvermengde Mn-Zn-ferrieten.

Wij komen nu even terug op de twee porositeitsstructuren van fig. 4, die men door middel van afwijkingen van de stoichiometrie kan realiseren: a) een groot aantal kleine poriën *in* de kristallieten, en b) een klein aantal grote poriën *tussen* de kristallieten. Hoewel bij een zelfde sinterprocedure in geval (b) de kristallieten kleiner zijn en het totale porievolume groter is dan in geval (a), leidt de microstructuur van (b) toch tot hogere permeabiliteiten doordat de gave kristallieten in (b) groter zijn dan de porie-afstanden in (a). Legt men er zich nu bovendien op toe door een zorgvuldig gekozen sinterprocédé ook in geval (b) grote kristallieten te verkrijgen, dan kan men zeer hoge permeabiliteiten realiseren (zie *fig. 6*) [10]. Uit *fig. 7* blijkt dat de permeabiliteit lineair met de kristallietafmeting

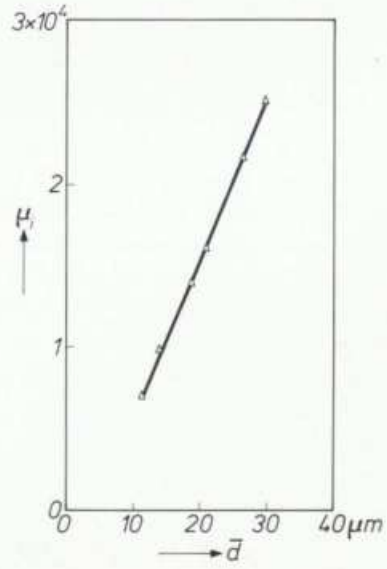


Fig. 7. De relatieve beginpermeabiliteit μ_i als functie van de gemiddelde kristallietdiameter $\bar{d}$ van hoogpermeabele ferrieten. (Volgens Perduijn en Peloschek [10].)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

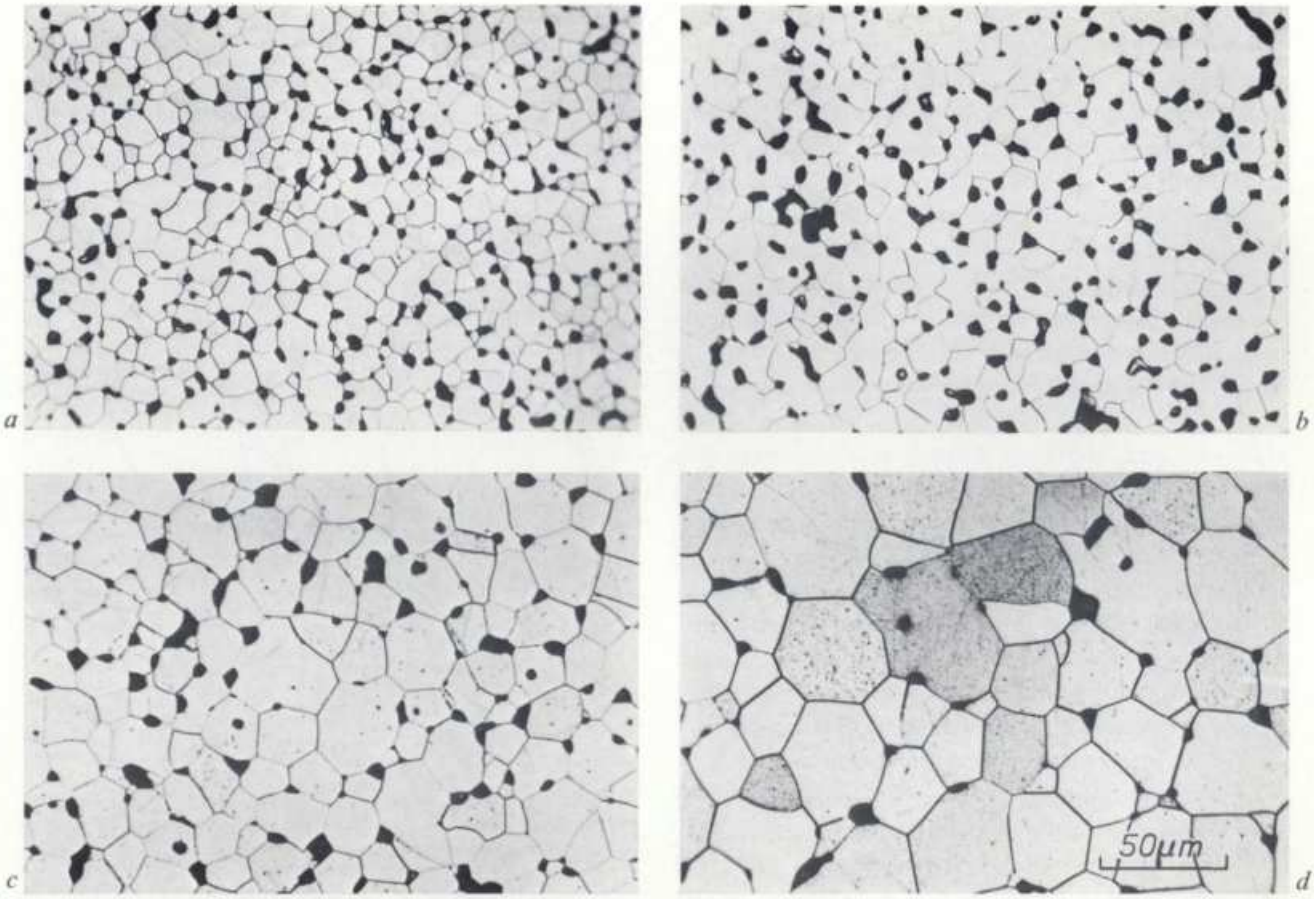


Fig. 6. De microstructuur van hoogpermeabele ferrieten. (Volgens Perduijn en Peloschek [10].) De structuur is van het type van fig. 4*b*: de poriën bevinden zich geheel op de kristallietgrenzen. De relatieve beginpermeabiliteit μ_i is des te groter naarmate de gemiddelde kristaldiameter groter is: *a*) $\mu_i = 6500$, *b*) 10 000, *c*) 16 000, *d*) 21 500. Grotere kristallieten verkrijgt men door langer te stoken. De vergroting is voor de vier foto's gelijk.

stijgt. Ferrieten met een relatieve permeabiliteit van meer dan 10 000 zijn nu in de handel.

Deze overwegingen zouden tot de conclusie kunnen leiden dat een eenkristal eigenlijk ideaal zou zijn. In een constant of langzaam variërend veld is dat inderdaad zo. Bij toenemende frequentie van het veld echter niet meer, en wel omdat er verliezen gaan optreden [11]. De polykristallijne structuur wordt nu essentieel voor het bestrijden van de verliezen. Het probleem en de gevonden oplossing liggen in de verschillende frequentiegebieden telkens iets anders. We stippen enkele bekende, voor de praktijk belangrijke oplossingen even aan.

[9] Zie voor een uitvoerig overzicht van de relatie tussen magnetisme, microstructuur en kristalchemie: A. Broese van Groenou, P. F. Bongers en A. L. Stuijts, Mat. Sci. Engng. **3**, 317, 1968/69.

[10] D. J. Perduijn en H. P. Peloschek, Proc. Brit. Ceramic Soc. **10**, 263, 1968. Zie ook, van dezelfde auteurs, IEEE Trans. **MAG-4**, 453, 1968.

[11] Zie [9], hoofdstuk 7, „Damping" (blz. 364).

[12] T. G. W. Stijntjes, A. Broese van Groenou, R. F. Pearson, J. E. Knowles en P. Rankin, Effects of various substitutions in MnZnFe ferrites, Proc. Int. Conf. on Ferrites, Kyoto 1970, blz. 194-198.

Het kHz-gebied

In het frequentiegebied tot ruwweg 0,1 MHz vormen de Mn-Zn-ferrieten een goed uitgangspunt. Door de genoemde substitutie van Fe^{2+}-ionen in het rooster is de soortelijke weerstand echter betrekkelijk laag: het extra-elektron van het ferro-ion kan gemakkelijk van de ene ijzerplaats naar de andere springen. Dientengevolge treden bij toenemende frequentie al spoedig wervelstroomverliezen op. Deze onderdrukt men nu door de reeds eerder genoemde „inwendige lamellering": men voegt aan het uitgangsmateriaal een kleine hoeveelheid van een silicaatmengsel toe; dit zet zich tijdens het sinteren op de kristallietgrenzen af en vormt daar een isolerend laagje. Hoewel door deze korrelgrenslaag de permeabiliteit μ enigszins daalt, neemt de verliesfactor tg δ zoveel sterker af dat de technisch belangrijke factor (tg δ)/μ toch veel gunstiger (kleiner) uitkomt [12].

Het MHz-gebied

In het MHz-gebied wordt men geconfronteerd met een vorm van verliezen die in wezen het gevolg zijn van

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

„ferromagnetische resonantie". De atomaire magnetische momenten die voor de rotatiepermeabiliteit aansprakelijk zijn, voeren precessiebewegingen uit om het lokale inwendige veld (Larmor-precessie); dit veld bestaat in vele gevallen voornamelijk uit het anisotropieveld H_A. Naarmate de frequentie van het hf. veld de eigenfrequentie van de precessie (de resonantiefrequentie) dichter benadert, wordt de precessiebeweging sterker aangeslagen en de daarmee gepaard gaande energiedissipatie groter. De resonantiefrequentie is evenredig met de lokale veldsterkte, dus ruwweg met H_A. De Mn-Zn-Fe^{2+}-ferrieten zijn hier niet meer bruikbaar, immers daarin heeft men de anisotropie, dus H_A, juist klein gemaakt, waardoor de resonantiefrequentie laag is (1 à 10 MHz, afhankelijk van de Mn-Zn-verhouding) en de resonantieverliezen reeds bij relatief lage frequenties merkbaar worden. In de Ni-Zn-ferrieten zijn de inwendige velden sterker; deze vormen daarom in het MHz-gebied een beter uitgangsmateriaal: de permeabiliteit is weliswaar kleiner, maar de ferromagnetische resonantie ligt bij veel hogere frequenties (10-1000 MHz). Bovendien is de soortelijke weerstand veel hoger, zodat wervelstromen geen probleem vormen.

In het frequentiegebied dat ruwweg een factor 10 beneden de resonantiefrequentie ligt — het MHz-gebied dus voor een Ni-Zn-ferriet — kunnen nog grote verliezen optreden in de vorm van demping van de verschuivingen van de Bloch-wanden. Om deze verliezen te onderdrukken moet men afzien van de bijdrage van wandverschuivingen tot het magnetisatieproces, en zich beperken tot spinrotaties. Dit doet men via de microstructuur: men maakt de kristallieten zo klein dat eventueel aanwezige Bloch-wanden weinig beweeglijk zijn [13]. Het klassieke middel daartoe is ook hier de toevoeging van een korrelgroeiremmer, maar met heet persen heeft men nog aanzienlijk betere resultaten verkregen (*fig. 8*).

Het GHz-gebied

Bij de ferrieten voor microgolven (het GHz-gebied), die voornamelijk worden toegepast in microgolfcirculatoren en -fasedraaiers, is de situatie geheel anders. Daar maakt men juist gebruik van ferromagnetische resonantie, maar nu in materiaal dat verzadigd is door een uitwendig veld; de spins zijn dus gericht en precederen bij resonantie gezamenlijk om dit veld. Bij de toepassingen van deze ferrieten gaat het hierom dat een microgolfmagneetveld in de x-richting, met een frequentie in de buurt van resonantie, niet alleen in de x-richting een polarisatie opwekt, maar ook in de y-richting, vooropgesteld dat het totale lokale veld (de som van voorveld en inwendig veld) in de z-richting staat. Dit is een direct gevolg van het precessiekarakter van de spinbeweging. Omdat in de top van de resonantielijn de absorptie te sterk is, moet men van dit effect gebruik maken op de flank van de lijn. Deze methode geeft alleen bruikbare resultaten als de lijn smal is, dus als het totale veld, dat lokaal de resonantiefrequentie bepaalt, van plaats tot plaats weinig varieert.

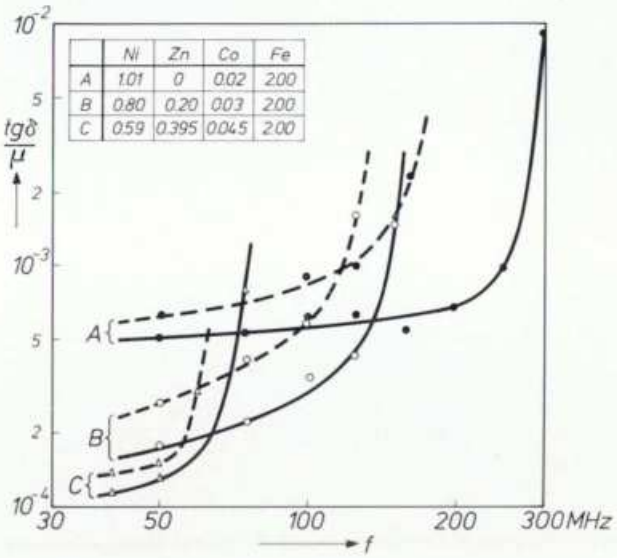


Fig. 8. Vergelijking van de hoogfrequentverliezen in het normaal gesinterde en in het heet geperste materiaal, resp. weergegeven met gestreepte en getrokken lijnen, voor drie Ni-Zn-ferrieten met Co-toevoeging. (Volgens de Lau [13].) δ verlieshoek, μ relatieve permeabiliteit, f frequentie. Dicht bij de ferromagnetische resonantiefrequentie (waar de krommen sterk oplopen) is het gunstige effect van heet persen het grootst.

Poriën moeten daarom als ongewenst worden beschouwd: zij maken het inwendige veld inhomogeen en veroorzaken zodoende lijnverbreding. Een andere storing wordt gevormd door de willekeurig georiënteerde anisotropievelden. Er zijn pogingen ondernomen om daarin verbetering te brengen door de kristallieten te richten. In de gebruikte ferrieten is de ⟨111⟩-as een voorkeursrichting; door middel van een ⟨111⟩-textuur is het inderdaad gelukt een smallere lijn te verkrijgen [14]. Meer succes wordt op het ogenblik echter geboekt met het wegwerken van de kristalanisotropie en de magnetostrictie door geschikte substituties in het uitgangsmateriaal, zodat alleen het aangelegde veld de resonantie-bepalende factor is.

Tot zover is de situatie bij de microgolfferrieten er een, waarbij een eenkristal ideaal zou zijn: geen poriën en volledig georiënteerde assen. Er is echter ook hier een verschijnsel dat een eenkristal volledig onbruikbaar zou maken: de zg. parametrische excitatie van spingolven bij hogere microgolfvermogens. Op dit verschijnsel zelf gaan we verder niet in, maar merken wel op dat het een niet-lineair verschijnsel is. Daardoor neemt de dissipatie die ermee gepaard gaat, bij toenemend vermogen onevenredig sterk toe. Deze spin-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

golven nu worden sterk gedempt als het materiaal fijn verdeeld is [15]. Als men de korrelgrootte verlaagt van ca. 15 μm tot ca. 2 μm stijgt het microgolfvermogen dat het materiaal zonder extra grote verliezen kan verwerken enige ordes van grootte (*fig. 9*). Voor het verkrijgen van de gunstigste microstructuur — kleine kristallieten, geringe porositeit — is ook hier de heetperstechniek zeer effectief gebleken.

Ferrieten voor permanente magneten

Een goede permanente magneet wordt gekarakteriseerd door een grote coërcitieve veldsterkte en een grote remanente polarisatie (*fig. 10*).

Een grote coërcitieve veldsterkte verkrijgt men, zoals uit het voorgaande reeds duidelijk zal zijn, door uit te gaan van een sterk anisotroop materiaal, en daarvan een produkt te maken met kleine kristallieten. Door de sterke anisotropie hebben Bloch-wanden immers een grote energie; ze zullen in kleine kristallieten dus veelal ontbreken, of, indien aanwezig, door obstakels sterk worden vastgehouden. Bij de harde ferrieten kan men reeds met het conventionele sinterprocédé, dus zonder druk op het materiaal, de korrels in dit opzicht voldoende klein houden. Toch zijn het in alle praktische materialen Bloch-wandverschuivingen waardoor ten slotte ompoling optreedt als men de veldsterkte opvoert. Dit blijkt hieruit dat het coërcitieve veld altijd aanzienlijk zwakker is dan het anisotropieveld H_A, dat men nodig zou hebben om de spins via „uniforme spinrotatie" om te draaien (ruwweg 10 000 Oe bij de harde ferrieten). Alleen bij hoge uitzondering — b.v. in whiskers van ijzer [16], hoogstwaarschijnlijk vrijwel ideale eenkristallen — heeft men een coërcitieve veldsterkte gevonden die het anisotropieveld dicht benadert.

Heeft het materiaal een sterke eenassige anisotropie, dan kan de remanente polarisatie gunstig worden beinvloed door een kristallografische textuur, met name door een oriëntatie van de kristallieten volgens de voorkeursas voor de polarisatie. Na verzadiging keren bij afnemend veld de lokale polarisaties in het algemeen terug tot de dichtstbijzijnde voorkeursas; bij oriëntatie van deze as blijven dus ook de polarisaties georiënteerd. Een eenkristal, dat in dit opzicht gunstig zou zijn, is natuurlijk niet toepasbaar omdat dit door zijn verdeling in domeinen een zwak coërcitief veld heeft.

Een sterke, eenassige, magnetische kristalanisotropie vindt men bij sommige hexagonale ferrieten; de hexagonale as is daarbij de voorkeursrichting. Het klassieke voorbeeld is $BaFe_{12}O_{19}$, dat in keramische vorm als „ferroxdure" bekend staat [17]. Hierin heeft men

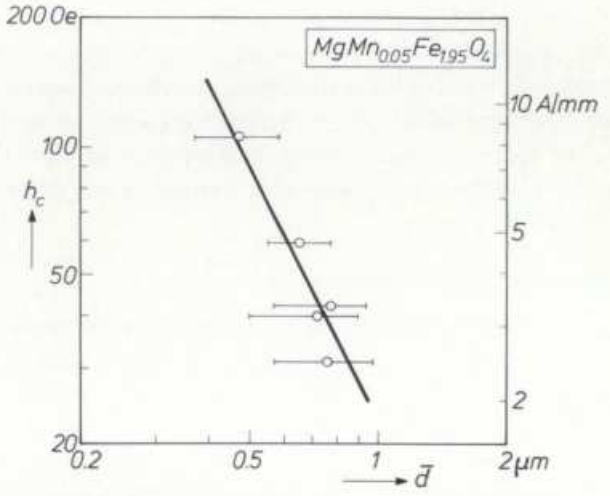


Fig. 9. De invloed van de gemiddelde kristallietdiameter $\bar{d}$ in een microgolfferriet op de microgolfabsorptie bij hogere vermogens. (Volgens Vrehen, Beljers en de Lau [15].) Verticaal is uitgezet de kritische amplitude h_c van het microgolfveld waarboven de microgolfabsorptie onevenredig sterk toeneemt. Deze toeneming wordt toegeschreven aan de excitatie van spingolven. Bij een kleinere kristallietafmeting worden de spingolven sterker gedempt, waardoor een groter vermogen zonder extra grote verliezen kan worden verwerkt.

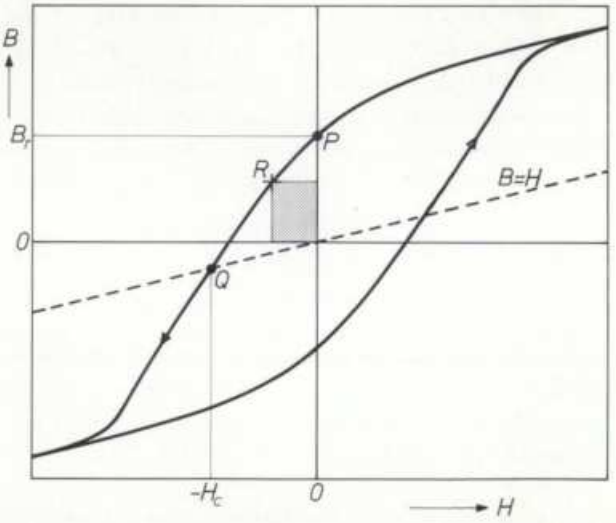


Fig. 10. Hysteresiscurve in het B,H-vlak. Een goede permanente magneet wordt gekenmerkt door een grote remanentie B_r en een grote coërcitieve veldsterkte H_c. In het Gauss-stelsel geldt $B = H + 4\pi I$, waarin I de polarisatie is. Voor $H = 0$ (in het punt P) hebben inductie en polarisatie de remanente waarden B_r en I_r ($B_r = 4\pi I_r$). De veldsterkte H bereikt in absolute waarde de coërcitieve waarde H_c voor $I = 0$, dus voor $B = H$ (punt Q). Een gebruikelijke maat voor de kwaliteit van een permanente magneet is $(BH)_{max}$, dit is het maximum van $|BH|$ bij ontmagnetisatie, dus bij het doorlopen van het stuk PQ. Dit maximum wordt bereikt in R, en is gelijk aan de oppervlakte van het grijze rechthoekje. Bij gebruik van SI-eenheden schrijft men $B = \mu_0 H + J$. De gestreepte rechte heeft dan de vergelijking $B = \mu_0 H$, en er is geen factor 4π tussen inductie en polarisatie bij remanentie ($B_r = J_r$).

[13] J. G. M. de Lau, Proc. Brit. Ceramic Soc. **10**, 275, 1968 en IEEE Trans. **MAG-5**, 291, 1969.
[14] A. Broese van Groenou, H. G. Beljers en F. C. M. Driessens, J. appl. Phys. **40**, 1424, 1969.
[15] Q. H. F. Vrehen, H. G. Beljers en J. G. M. de Lau, IEEE Trans. **MAG-5**, 617, 1969.
[16] R. W. DeBlois en C. P. Bean, J. appl. Phys. **30**, 225S-226S, 1959.
[17] J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter en G. W. van Oosterhout, Philips techn. T. **14**, 33, 1952.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met succes oriëntatie verkregen (zie I, fig. 4) door een suspensie van fijngemalen poederdeeltjes in een magneetveld te brengen, te filteren en samen te persen [18]. Een gelukkige omstandigheid is dat bij het daarop volgende sinterprocédé de oriëntatiegraad zelfs nog toeneemt, doordat de enkele scheefliggende kristallieten tijdens het rekristallisatieproces door hun buren worden opgenomen. Met een geschikte korrelgroeiremmer (ook hier b.v. een silicaatmengsel) wordt dit proces in de hand gehouden. De verbetering die men op deze wijze kan verkrijgen wordt geïllustreerd in *fig. 11*, waarin isotroop en georiënteerd ferroxdure met elkaar worden vergeleken.

Ferrieten voor geheugenkerntjes

De ferrieten voor geheugenkerntjes lijken in zoverre op permanente magneten dat zij een goed gedefinieerde remanente polarisatie moeten hebben die bestand is tegen (in dit geval kleine) veldfluctuaties; anderzijds moeten de spins, evenals bij de hoogpermeabele ferrieten, kunnen worden omgeklapt door een zwak veld [20].

Door een geheugenringetje lopen twee draden. Het ringetje *moet* schakelen als beide draden worden bekrachtigd, maar het *mag niet* schakelen als slechts één van de draden wordt bekrachtigd; dat wil zeggen: het moet schakelen bij een zeker veld $H = H_m$, maar nog niet bij $H = \frac{1}{2}H_m$. Ruwweg gesproken betekent dit dat de hysteresislus rechthoekig moet zijn en dat de coërcitieve veldsterkte H_c midden tussen $\frac{1}{2}H_m$ en H_m moet liggen: $H_c \approx \frac{3}{4}H_m$. Het schakelveld H_m wordt dus bepaald door de coërcitieve veldsterkte: $H_m \approx \frac{4}{3}H_c$.

Van groot belang is de schakelsnelheid. Het schakelproces is een soort wrijvingsproces dat des te sneller verloopt naarmate de „stimulans" H_m meer verschilt met de „drempel" H_c. Voor de schakeltijd τ — omgekeerd evenredig met de schakelsnelheid — geldt derhalve:

$$1/\tau = (H_m - H_c)/s. \qquad (1)$$

Op de evenredigheidsconstante s komen we straks nog even terug. Combineren we dit met de genoemde waarde van H_m dan vinden we:

$$1/\tau \approx H_c/3s. \qquad (2)$$

De coërcitieve veldsterkte is dus niet alleen bepalend voor het schakelveld maar ook voor de schakelsnelheid. Het hangt derhalve van het ontwerp af waarin men de ringetjes wil toepassen, welke sterkte van het coërcitieve veld het gunstigst is.

Voor de ferriettechnoloog betekent dit dat de coërcitieve veldsterkte een instelbare grootheid moet zijn. Het is gebleken dat men deze kan regelen door middel van de kristallietgrootte — wat men op grond van het voorgaande ook zou vermoeden —: hoe kleiner de kristallieten des te groter de coërcitieve veldsterkte. Blijkbaar worden Bloch-wanden sterker verankerd als er meer kristallietgrenzen zijn.

Om „schakelen" en „niet schakelen" scherp te kunnen scheiden, moet de flank van de hysteresislus steil zijn. Daartoe moeten de drempelvelden van de verschillende obstakels voor Bloch-wandbeweging alle ongeveer even groot zijn; dit betekent dat *homogeniteit*, en in het bijzonder een *gelijkmatige korrelgrootte*, hier van groot belang is.

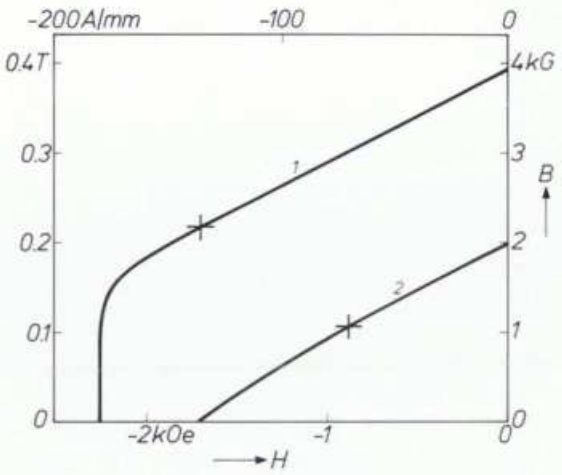


Fig. 11. Ontmagnetisatiekrommen van georiënteerd ferroxdure (*1*, volgens Brockman [19]) en van isotroop ferroxdure (*2*). Het kruisje geeft aan waar $|BH|$ de waarde $(BH)_{max}$ bereikt. In het georiënteerde materiaal is $(BH)_{max}$ ca. 4× zo groot als in het isotrope.

Ten slotte kan men zich afvragen of men bij gegeven coërcitieve veldsterkte de schakelsnelheid nog kan verhogen, met andere woorden: of men de evenredigheidsconstante s in verg. (1) en (2) nog kan verkleinen. Bij de thans beschikbare ferrieten zijn de kleinste voor s gevonden waarden ca. 0,3 μs Oe. Het ligt voor de hand dat de schakelsnelheid voornamelijk bepaald wordt door twee factoren: de Bloch-wandsnelheid v en de loopafstand voor de wanden. De snelheid v blijkt ongeveer te voldoen aan de relatie $v = a\,(H - H_c)$, en is dus evenredig met de „drijvende kracht". Dit wijst erop dat de wandbeweging door een soort wrijvingsproces wordt geremd. Hoewel nog niet duidelijk is door welke factoren de waarde van a — van de orde van 10 m/s Oe — wordt bepaald, ziet het er naar uit dat daaraan niet veel valt te veranderen. Bij de enkele oersteds die men hier toepast, blijft de wandsnelheid dus beperkt tot enkele meters per seconde. Wel kan men wellicht de te doorlopen afstanden nog wat kleiner maken door veel nucleatie-centra voor Bloch-wanden te creëren. Een kleine kristallietafmeting, misschien gecombineerd met een geringe, fijn verdeelde porositeit, is hiervoor gunstig.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Keramische ferro-elektrica met perofskietstructuur

Bij de ferro-elektrica beperken we ons tot de perofskieten, verbindingen die in structuur overeenkomen met het mineraal perofskiet ($CaTiO_3$). Deze verbindingen hebben een zeer hoge diëlektrische constante. In een bepaald temperatuurgebied zijn zij tevens piëzo-elektrisch, een eigenschap die direct met de ferro-elektriciteit samenhangt. Jarenlang was bariumtitanaat het meest bekende ferro-elektricum. Voor diëlektrische toepassingen is het nog steeds van groot belang, maar voor piëzo-elektrische toepassingen gebruikt men tegenwoordig bij voorkeur mengkristallen van loodtitanaat en loodzirkonaat.

De ferro-elektrica vertonen een merkwaardige overeenkomst met de ferromagnetica: ook hier vindt men spontane polarisatie, hysteresis, een verdeling in domeinen, wandverschuivingen, enz. beneden een zekere „Curie-temperatuur" T_C (die b.v. bij bariumtitanaat 120 à 130 °C bedraagt). Anderzijds zijn er uiteraard verschillen; op enkele daarvan gaan wij in het kort even in.

In de eerste plaats het verschil in aard van het primaire polarisatieproces. Bij de magnetica is dit „spinrotatie", het richten van permanente dipoolmomenten, de „spins". Bij de ferro-elektrica is het een verschuiving van het centrum van de positieve ionen in het kristalrooster ten opzichte van dat van de negatieve. In de (veldvrije) diëlektrische toestand boven T_C vallen deze centra samen, in de ferro-elektrische toestand beneden T_C hebben zij spontaan een zekere afstand. In beide toestanden kan deze afstand met een uitwendig veld worden veranderd, en de respectieve polariseerbaarheden zijn, hoewel meestal niet gelijk, van dezelfde orde van grootte. In een ferromagnetische één-domeintoestand daarentegen zijn alle spins gericht, en kan de polarisatie niet verder worden vergroot.

Het volgende verschilpunt — weliswaar slechts kwantitatief, maar van grote invloed op de keramische praktijk — is de mate waarin een kristal van vorm verandert als het van de ongepolariseerde toestand in één spontaan gepolariseerd domein overgaat. Deze vormverandering is bij de meeste ferrieten zeer klein, bij de perofskieten daarentegen aanzienlijk. De perofskieten zijn in de diëlektrische toestand alle kubisch, een ferro-elektrisch domein is tetragonaal of rhomboëdrisch. Een kristal van één domein van bariumtitanaat bij kamertemperatuur is b.v. tetragonaal met een c/a-asverhouding van 1,01. Dit verschil van 1 % met de kubische structuur impliceert een vormverandering bij polarisatie die enkele ordes van grootte groter is dan bij de ferromagnetica. In loodtitanaat verandert de asverhouding bij polarisatie zelfs met 6 %.

Dit effect is van overheersende betekenis voor de eigenschappen van het keramische materiaal. In een stuk gesinterd bariumtitanaat dat afkoelt tot beneden de Curie-temperatuur, zitten de kristallieten ingeklemd tussen hun buren; spontane polarisatie kan alleen plaatsvinden als de uitwendige vorm van de kristallieten vrijwel behouden kan blijven. Onder gunstige omstandigheden voldoet het materiaal spontaan aan deze voorwaarde door een fijn patroon van domeinen te vormen met telkens verspringende richting van de lange as over 90°, dus met 90°-wanden tussen de domeinen (*fig. 12*). Er ontstaat dan een kristalliet met een ribbeltjespatroon op het oppervlak. In het gunstigste geval

Fig. 12. Elektronenmicrofoto van een geëtst oppervlak van grofkristallijn keramisch bariumtitanaat. (Volgens Jonker en Noorlander [21].) Het domeinenpatroon, waarin buurdomeinen telkens in polarisatierichting 90° met elkaar verschillen, is zichtbaar geworden ten gevolge van een verschil in etssnelheid tussen de positieve en de negatieve kant van een domein.

passen de ribbeltjes van twee buurkristallieten in elkaar. Geheel zonder spanningen kan een dergelijke wijze van polariseren niet plaatsvinden, zoals blijkt uit de steeds optredende lijnverbreding bij röntgendiffractie. Kristallieten kunnen te klein zijn om zich in domeinen te splitsen en zijn dan vaak zelfs in het geheel niet gepolariseerd, doordat zij door de inklemming de vereiste vormverandering niet kunnen uitvoeren.

Het laatste verschilpunt met de ferromagnetica dat wij hier noemen, betreft het gedrag van de domeinwanden. Weliswaar kunnen ook in de perofskieten onder gunstige omstandigheden de wanden met grote snelheid bewegen, maar er treedt in de meeste van deze materialen een verouderingsverschijnsel op, waarbij de wanden vast komen te zitten en het domeinenpatroon verstart. Men is, zoals we zullen zien, al blij als men het domeinenpatroon éénmaal kan wijzigen. Deze verstarring

[18] A. L. Stuijts, G. W. Rathenau en G. H. Weber, Philips techn. T. **16**, 189, 1954.
[19] F. G. Brockman, Amer. Ceramic Soc. Bull. **47**, 186, 1968.
[20] J. E. Knowles, Philips techn. T. **24**, 240, 1962. Zie ook [9].
[21] G. H. Jonker en W. Noorlander, Science of Ceramics **1**, 255, 1962.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

heeft tot nu toe de toepassing als schakelbaar geheugenelement belet. In de laatste tijd zijn samenstellingen gemaakt waarin men dit verschijnsel heeft weten te voorkomen [22].

Keramische piëzo-elektrica

Een perofskietkristal dat uit één spontaan gepolariseerd domein bestaat is piëzo-elektrisch: de elektrische polarisatie verandert bij mechanische belasting. Maagdelijk keramisch materiaal heeft deze eigenschap niet: doordat de domeinpolarisaties willekeurig zijn gericht, zijn ook de polarisatieveranderingen die bij een uniforme belasting optreden, willekeurig gericht, en de netto-polarisatie blijft nul. Derhalve moet men in een polykristallijn materiaal de domeinpolarisaties oriënteren, wil men piëzo-elektriciteit verkrijgen; met andere woorden: men moet het materiaal in een toestand van remanente polarisatie brengen. Dit gebeurt tijdens het zg. polen, waarbij het materiaal éénmaal aan een sterk elektrisch veld wordt onderworpen.

Dit polen is echter alleen effectief als de kristallieten zo groot zijn dat zij uit een groot aantal domeinen bestaan; alleen dan is namelijk verandering van de polarisatie onder behoud van de vorm min of meer mogelijk. Bovendien vertonen kleine kristallieten soms in het geheel geen polarisatie. Aangezien de breedte van de domeinen (de afstand van de wanden) ca. 1 μm is, moeten de afmetingen van de kristallieten vele μm bedragen. In dit geval zou een eenkristal ideaal zijn, maar keramisch materiaal met een kristallietgrootte van ca. 10 μm blijkt in de praktijk zeer goed te voldoen.

Laat de omringing in het geheel geen vormverandering van de kristallieten toe, dan kunnen 90°-draaiingen van de polarisatie niet optreden, alleen 180°-draaiingen zijn dan mogelijk. Dit zou betekenen dat men door polen van maagdelijk keramisch materiaal een remanente polarisatie kan verkrijgen die hoogstens 1/3 van die van een eenkristal is. Bij bariumtitanaat is dat inderdaad het geval. Bij de, voor de praktijk veel belangrijkere, mengkristallen van loodtitanaat en -zirkonaat kan deze fractie veel groter zijn. Daar is de situatie gecompliceerder: er treedt soms een rhomboëdrische vervorming op, waarbij de kristalstructuur acht voorkeursrichtingen voor polarisatie vertoont. Ook heeft men daar een samenstellingsgebied waarin tetragonale en rhomboëdrische vormen naast elkaar bestaan en in elkaar kunnen overgaan [23].

Bij de bereiding van keramisch loodtitanaat-zirkonaat doet zich de complicatie voor dat loodoxide zeer vluchtig is en gemakkelijk ontwijkt bij de gebruikelijke sintertemperatuur (omstreeks 1200 °C). Eén van de methodes om dit verlies te beperken is de heetperstechniek. Daarbij ontstaat namelijk snel een materiaal waarin de poriën, voorzover nog aanwezig, afgesloten zijn, zodat het loodoxide niet verder kan ontwijken. Bij de voor het heet persen gangbare temperatuur van ca. 1000 °C — die in dit verband nog het voordeel heeft dat het loodoxide daarbij minder vluchtig is — worden de kristallieten echter te klein (1-3 μm) voor piëzo-elektrisch gebruik (*fig. 13*). Om de gewenste kristallietgrootte (> 5 μm) te verkrijgen, moet men heet persen bij een daarvoor ongebruikelijk hoge temperatuur (1100 à 1200 °C) [24].

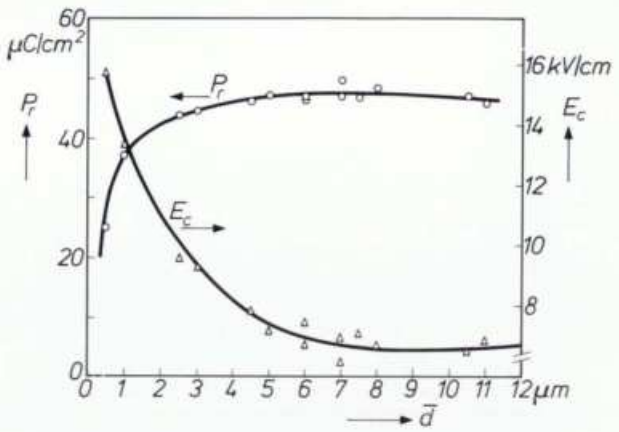


Fig. 13. Remanente elektrische polarisatie P_r en coërcitieve elektrische veldsterkte E_c als functie van de gemiddelde kristallietdiameter $\bar{d}$ in heetgeperst loodzirkonaat-titanaat. (Volgens Haertling [24].) Een grote P_r en een kleine E_c zijn gunstig voor piëzo-elektrisch gebruik van het materiaal. P_r bereikt zijn maximale waarde bij ongeveer 7 μm; ook daar ongeveer is E_c minimaal. Voor grotere $\bar{d}$-waarden veranderen P_r en E_c vrijwel niet meer. De kristallietdiameter is in dit materiaal voornamelijk afhankelijk van de temperatuur tijdens het heet persen; om korrels van 7 μm te krijgen moet die 1100 à 1200 °C zijn.

Keramisch bariumtitanaat als diëlektricum

Bij gebruik van een ferro-elektrisch materiaal als diëlektricum in een condensator speelt het „normale" polarisatieproces, waarbij de positieve ionen gezamenlijk iets verschuiven ten opzichte van de negatieve, de hoofdrol. De bijdrage van wandverschuivingen is gering. Bij kleine amplitudes van de veldsterkte kunnen wandbewegingen nog verliesvrij (reversibel) plaatsvinden, bij grotere amplitudes geven wandbewegingen hysteresisverliezen, die sterk toenemen met de veldamplitude. De eerder genoemde verstarring van het domeinenpatroon bij veroudering van het materiaal uit zich in een afneming van de diëlektrische constante en van de diëlektrische verliezen.

Bij bariumtitanaat komt men aan de twee eisen die men aan een diëlektricum moet stellen — grote diëlektrische constante en weinig verliezen — beide tegemoet door het uit te voeren als keramisch materiaal met zeer kleine korrels [21] [25]. In feite onderdrukt men daarmee de ferro-elektrische verschijnselen: zoals we zagen treedt in kleine kristallieten — ingeklemd tussen hun buren en te klein om zich in domeinen te splitsen — in het geheel geen spontane polarisatie op.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Daarmee bereikt men in de eerste plaats dat de belangrijkste verliezen in grofkorrelig materiaal, de ferro-elektrische hysteresisverliezen, totaal afwezig zijn. Maar ook voor een grote diëlektrische constante zijn kleine korrels gunstig. Gaat namelijk een kristal van de diëlektrische in de ferro-elektrische toestand over, dan treedt er, althans in de richting van wat de polaire as wordt, een verstijving van het rooster op: de „verschuifbaarheid" van de positieve en de negatieve ionen ten opzichte van elkaar neemt af. Dientengevolge is de diëlektrische constante in grofkorrelig materiaal (met korrels van 50 à 100 μm) betrekkelijk gering: deze neemt, bij afkoeling, bij de Curie-temperatuur af van ca. 10 000 tot 1400. Deze daling is in fijnkorrelig materiaal (met korrels van ca. 1 μm) veel geringer, namelijk slechts tot 3000 à 4000 (*fig. 14*).

Keramische halfgeleiders

Tot de langst bekende halfgeleiders behoren enkele metaaloxiden, -sulfiden en -jodiden. Zij vonden indertijd voornamelijk toepassing in gelijkrichters. In het huidige transistortijdperk zijn zij als halfgeleiders sterk overschaduwd door germanium en silicium; toch hebben met name de oxiden ook thans hun eigen recht van bestaan. In praktisch opzicht onderscheiden zij zich van germanium en silicium o.a. doordat zij in keramische vorm goed kunnen functioneren, relatief goedkoop zijn te maken en bruikbaar zijn bij hoge temperaturen. Een bekende toepassing is de NTC-thermistor, gebaseerd op de negatieve temperatuurcoëfficiënt van de weerstand, die inherent is aan halfgeleiders.

De geleiding in deze oxiden komt tot stand door valentieverandering van een deel der metaalionen. NiO wordt b.v. een *P*-geleider wanneer men voor een aantal Ni^{2+}-ionen Li^{1+} substitueert. De elektroneutraliteit blijft behouden doordat een zelfde aantal Ni^{2+}-ionen driewaardig wordt. Li^{1+}-Ni^{3+}-paren treden op als acceptorcentra die in staat zijn een elektron op te nemen uit de valentieband, waardoor gatengeleiding ontstaat. Een andere *P*-geleider is CoO met Li-substitutie. Bekende *N*-geleiders zijn Fe_2O_3 met Ti-substitutie en TiO_2 met Nb-substitutie, waarin resp. Ti^{4+}-Fe^{2+}- en Nb^{5+}-Ti^{3+}-paren als donorcentra optreden.

We staan nog even stil bij het feit dat deze materialen als halfgeleiders bruikbaar zijn in de keramische, dus polykristallijne vorm, terwijl men bij germanium en silicium steeds eenkristallen gebruikt. In germanium en silicium hebben de ladingdragers in het ongestoorde kristal een zeer grote beweeglijkheid (> 1000 cm^2/Vs), die correspondeert met een vrije weglengte van vele duizenden atoomafstanden. In vele toepassingen (b.v. de transistor) is deze grote vrije weglengte essentiëel. Aangezien ladingdragers aan kristalgrenzen worden verstrooid, wordt in polykristallijn materiaal de vrije weglengte kleiner, zodat de polykristallijne vorm niet toelaatbaar is. In de oxidische halfgeleiders daarentegen is ook in het ongestoorde kristal de beweeglijkheid al zeer klein; deze beantwoordt aan een vrije weglengte van de orde van een atoomafstand. Kristalgrenzen kunnen deze niet veel verder meer verkleinen. Het gaat hier dan ook niet om een grote vrije weglengte, maar om een bepaald (bij de NTC-thermistor temperatuurafhankelijk) geleidingsvermogen. Dit heeft een waarde die, ondanks de zoveel kleinere beweeglijkheid, vergelijkbaar kan zijn met die in germanium en silicium, dank zij een veel grotere ladingdragersconcentratie.

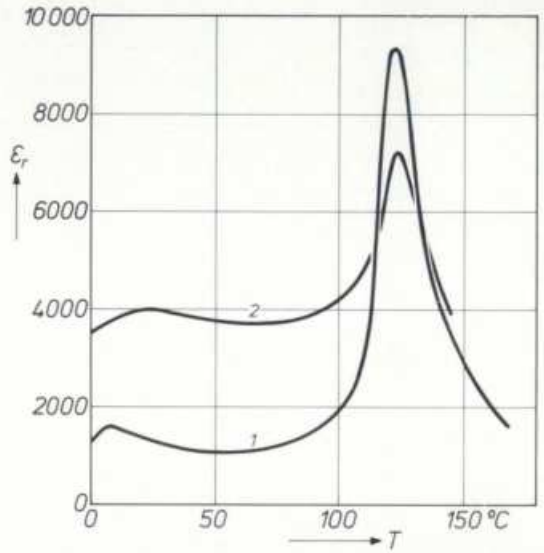


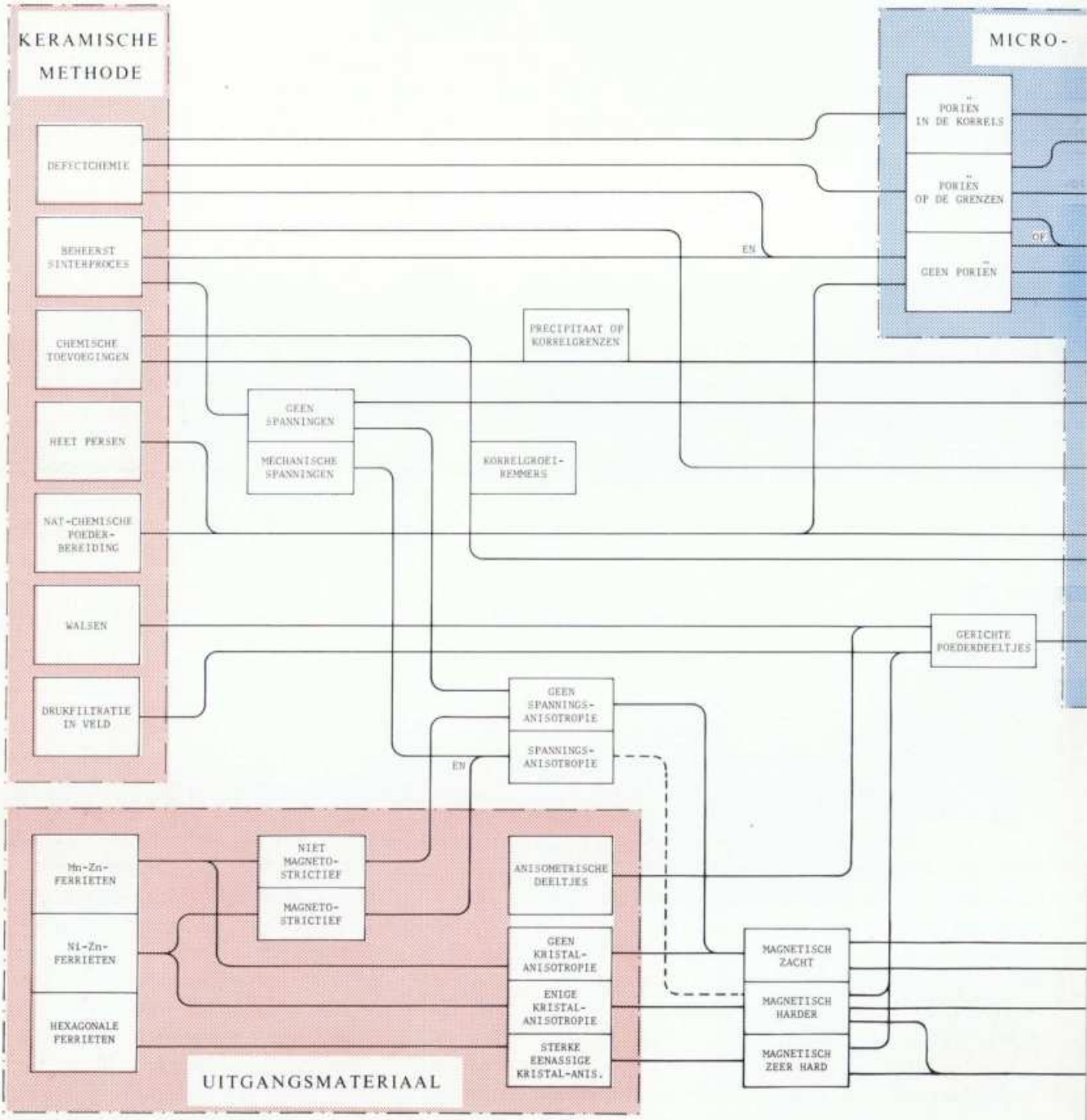
Fig. 14. De relatieve diëlektrische constante ε_r van keramisch bariumtitanaat als functie van de temperatuur. (Volgens Jonker en Noorlander [21].) Curve *1* geldt voor kristallieten groter dan 50 μm, curve *2* voor kristallieten van omstreeks 1 μm. Het fijnkristallijne materiaal heeft in het temperatuurgebied beneden T_C (ca. 120 °C) een aanzienlijk grotere ε_r doordat de ferro-elektriciteit ononderdrukt is, en is derhalve geschikter als diëlektricum.

Zijn kristallietgrenzen op zichzelf dus toelaatbaar, de toestand ervan moet men toch wel nauwkeurig beheersen. Bij *N*-halfgeleiders bij voorbeeld is adsorptie van zuurstof op de kristallietgrenzen schadelijk. De geadsorbeerde zuurstofatomen gaan namelijk over in O^- of O^{2-}-ionen en onttrekken de nodige elektronen aan het materiaal aan weerszijden van de kristallietgrenzen. Daardoor ontstaan tussen de kristallieten lagen met hoge weerstand, die het totale geleidingsvermogen

[22] G. H. Haertling en C. E. Land, J. Amer. Ceramic Soc. **54**, 1, 1971.
[23] K. Carl en K. H. Härdtl, Strukturelle und elektromechanische Eigenschaften La-dotierter $Pb(Ti_{1-z}Zr_z)O_3$-Keramiken, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **47**, 687-691, 1970.
[24] G. H. Haertling, Amer. Ceramic Soc. Bull. **43**, 875, 1964.
[25] H. Kniepkamp en W. Heywang, Z. angew. Phys. **6**, 385, 1954.
W. R. Buessem, L. E. Cross en A. K. Goswami, J. Amer. Ceramic Soc. **49**, 36, 1966.

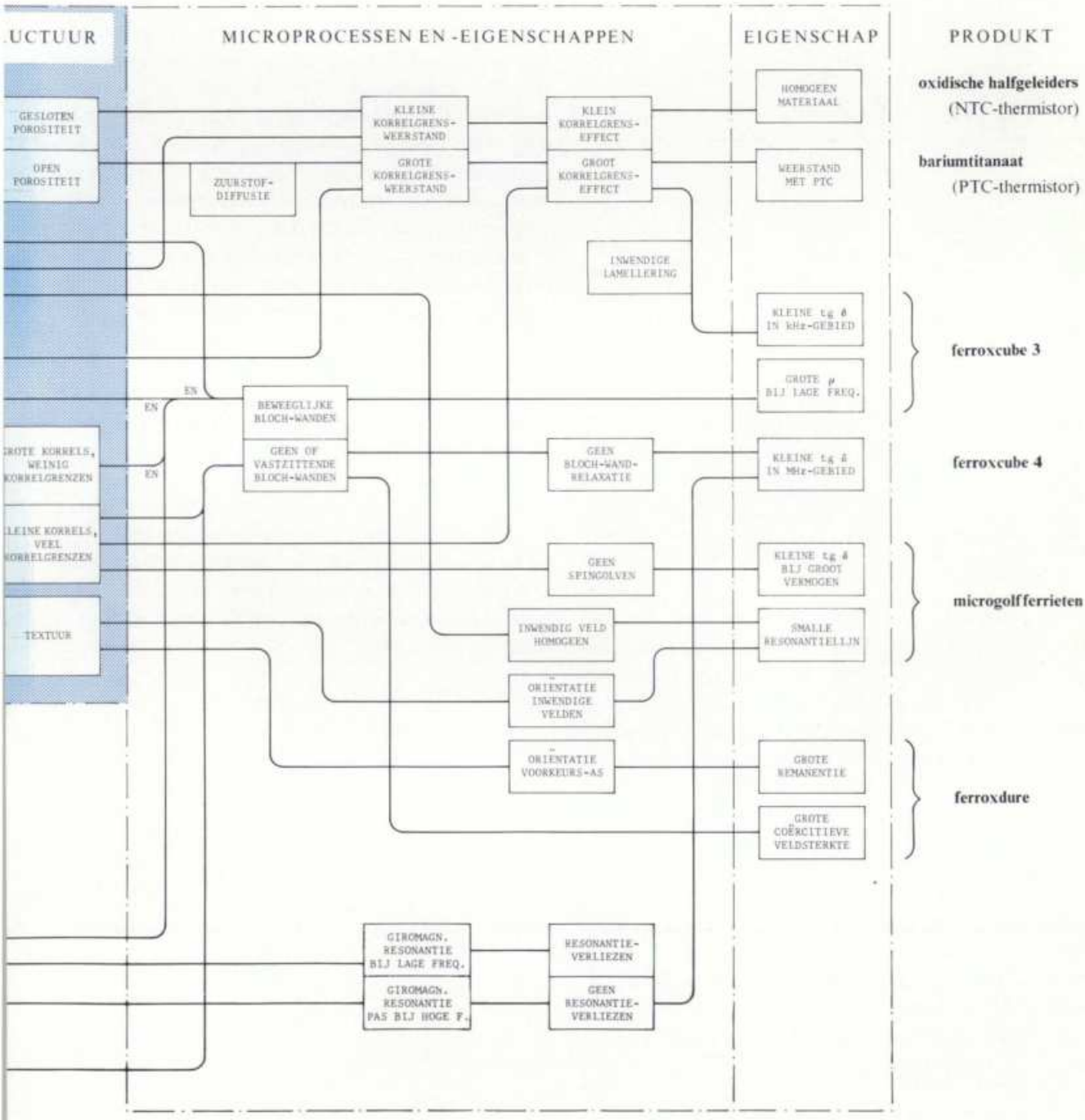
Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

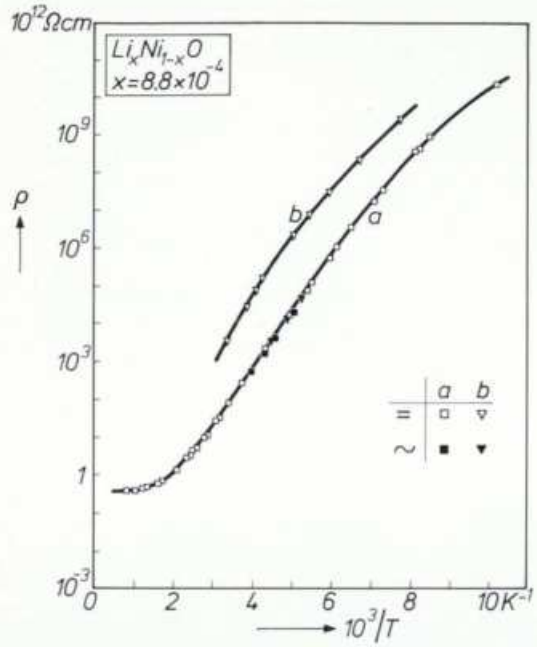


Fig. 15. Soortelijke weerstand ϱ van met Li gedoteerd NiO, een *P*-halfgeleider, als functie van de reciproke temperatuur, zowel voor gelijkstroom (=) als voor wisselstroom (~). (Volgens Bosman en Crevecoeur [26].) Het monster *a* is na het sinteren afgekoeld in lucht, *b* in stikstof. In geval *b* is zuurstof aan de kristallietgrenzen onttrokken, waardoor deze stroombarrières worden. Dat de verhoogde weerstand inderdaad door de kristallietgrenzen wordt veroorzaakt, wordt bevestigd door het feit dat de weerstand van *b* voor hogere frequenties samenvalt met die van *a*.

sterk verminderen. Dit leidt bovendien tot frequentie- en spanningsafhankelijkheid van het geleidingsvermogen. Omgekeerd is bij *P*-geleiders het onttrekken van zuurstof aan de kristallietgrenzen schadelijk (*fig. 15*).

Opname of afgifte van zuurstof aan de kristallietgrenzen moet dus worden voorkomen. Wat de microstructuur betreft betekent dit dat men open porositeit moet vermijden. Bovendien moet men, zowel bij het sinteren als bij het afkoelen, de gasatmosfeer nauwkeurig regelen.

Volgens deze gedachtengang zijn grote kristallieten gunstig, en zou een eenkristal ideaal zijn. In de praktijk is keramisch materiaal echter betrouwbaarder gebleken dan de thans beschikbare eenkristallen, zelfs voor wetenschappelijk onderzoek, omdat deze laatsten chemisch vaak inhomogener zijn dan wel werd aangenomen.

Keramisch bariumtitanaat als PTC-weerstandsmateriaal

Bij halfgeleidend bariumtitanaat voor PTC-thermistors [27] is de situatie andersom: daar maakt men juist gebruik van een effect van de kristallietgrenzen.

Halfgeleiding ontstaat hier door dotering met een hogerwaardig ion: La^{3+} voor Ba^{2+}, dan wel Sb^{5+} of Nb^{5+} voor Ti^{4+}. In combinatie met een Ti^{3+}-ion fungeert een dergelijk ion als donorcentrum. In een aldus verkregen *N*-halfgeleider in keramische uitvoering kan, bij toenemende temperatuur, de weerstand in een gebied van enkele tientallen graden in de omgeving van het Curiepunt met een factor 10^3 à 10^5 stijgen (*fig. 16*); de positieve temperatuurcoëfficiënt kan een waarde van 60% per graad bereiken.

Deze merkwaardige eigenschap kan men verklaren uit het feit dat de diëlektrische constante ε sterk varieert in de omgeving van het Curie-punt, in combinatie met de veronderstelling dat op de kristallietgrenzen zuurstof is geadsorbeerd [28]. Evenals bij de andere oxidische *N*-halfgeleiders neemt deze zuurstof geleidingselektronen uit de omgeving op. Een kristallietgrens wordt dus een negatief geladen grenslaag met aan weerszijden een positieve ruimteladingslaag, dus een symmetrische potentiaalbarrière voor de overgebleven geleidingselektronen. De elektronen kunnen deze barrière alleen passeren als zij een voldoend hoge thermische energie bezitten. De weerstand is derhalve evenredig met $\exp(e\phi/kT)$, waarin ϕ de hoogte van de barrière is. Nu is theoretisch ϕ evenredig met $1/\varepsilon$, terwijl boven het Curie-punt ε scherp afneemt met de temperatuur, want volgens de wet van Curie-Weiss is ε omgekeerd evenredig met $T - T_C$. Daarmee is de genoemde weerstandstoeneming verklaard.

Voor $T < T_C$ is ε eveneens veel kleiner dan juist boven het Curie-punt; men zou daar dus eveneens verwachten dat de grenzen hoge barrières vormen en de weerstand groot is. Dit is niet het geval; waarschijnlijk worden de barrières hier grotendeels vernietigd door de spontane polarisatie.

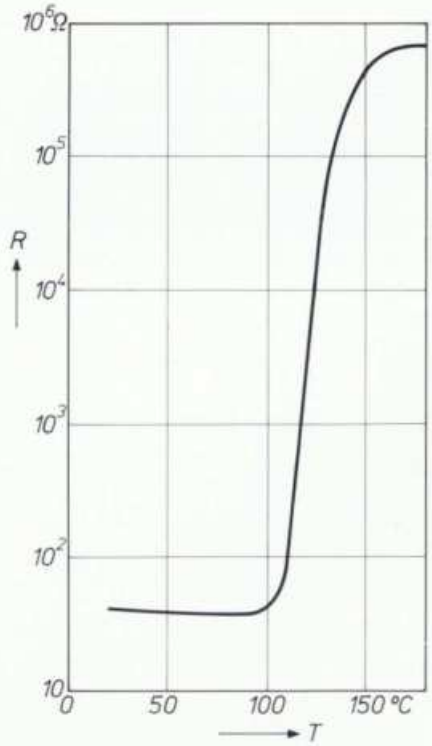


Fig. 16. De weerstand van halfgeleidend bariumtitanaat als functie van de temperatuur. (Volgens Andrich [27].)

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

In een met b.v. La gedoteerd $BaTiO_3$-kristal moet men inderdaad verwachten dat de extra-zuurstof op de kristallietgrenzen blijft en de kristallieten niet binnendringt. De vervanging van Ba^{+2}-ionen door de hogerwaardige La^{3+}-ionen wordt namelijk niet alleen gecompenseerd door geleidingselektronen, maar ook door metaal-ion-vacatures. Dit brengt met zich mee dat er geen zuurstofvacatures zijn. Daardoor is zuurstofdiffusie niet mogelijk.

Uit het bovenstaande zal het inmiddels wel duidelijk zijn welke microstructuur in dit geval optimaal is: men dient veel korrelgrenzen te hebben — dus fijnkorrelig materiaal — en zuurstof moet zich goed over de korrelgrenzen kunnen verdelen — het materiaal moet daartoe enigszins poreus zijn. Door de afwezigheid van zuurstofvacatures verloopt het sinterproces in dit materiaal betrekkelijk langzaam. Daardoor wordt aan de beide voorwaarden gedeeltelijk vanzelf voldaan.

Samenvatting. Het realiseren van de beste microstructuur van een keramisch materiaal voor bepaalde eigenschappen van het keramische produkt wordt steeds beter mogelijk dank zij nieuwe inzichten in de sinterprocessen, b.v. in de invloed van bepaalde, kleine afwijkingen van de stoichiometrie (defectchemie), en dank zij nieuwe wijzen van sinteren (heet persen) en van bereiding van het uitgangspoeder (co-precipitatie, vriesdrogen, sproeidrogen).

Bij de keramische ferromagnetica is een structuur met grote gave kristallieten gunstig voor beweeglijke Bloch-wanden (hoogpermeabele ferrieten); in een fijnkristallijne structuur zijn Blochwandbewegingen niet mogelijk (permanente magneten, hoogfrequentferrieten), evenmin als spingolven (microgolfferrieten).

Bij de keramische ferro-elektrica, althans bij de perofskieten, is de grote vormverandering van kristallen bij polarisatie van overheersende betekenis. Kleine, ingeklemde kristallieten kunnen zich noch in domeinen verdelen noch de vereiste vormverandering uitvoeren, zodat hier alleen in grofkristallijn materiaal polarisatie mogelijk is. Hier derhalve grote kristallieten als men van de ferroelektriciteit gebruik wil maken (piëzo-elektrica), maar kleine als men deze wil onderdrukken (bariumtitanaat als diëlektricum).

Kristalgrenzen kunnen zich manifesteren als stroombarrières, hetgeen negatief kan worden gewaardeerd (b.v. in NTC-thermistors van halfgeleidende oxiden), maar ook positief (bij bariumtitanaat als PTC-thermistor of bij Mn-Zn-ferrieten voor het kHz-gebied).

Door toepassing van textuur (oriëntatie van kristallieten) kan men in ferroxdure een grotere $(BH)_{max}$ verkrijgen.

Schema van relaties

Tot zover de eigenschappen en toepassingen als illustraties van het belang van de microstructuur. In het schema dat men aantreft op blz. 102 en 103 hebben we de veelheid van relaties die er bestaan tussen bereidingsmethode, uitgangsmateriaal, microstructuur en produkt in beeld gebracht. Men leest dit schema — dat geenszins volledig of rigoureus wil zijn — het gemakkelijkst van rechts naar links. De meeste verbindingslijnen hebben dan ongeveer de betekenis: „doordat". Als voorbeeld beschouwen we het Ni-Zn-ferriet „ferroxcube 4" in de kolom „produkt". Dit wordt gekenmerkt door geringe verliezen in het MHz-gebied. Deze verliezen zijn gering *doordat* er geen Bloch-wandrelaxatie en geen resonantieverlies is. Resonantieverliezen ontbreken *doordat* ferromagnetische resonantie pas bij hogere frequenties optreedt *doordat* het materiaal magnetisch vrij sterk anisotroop is, kortom, *doordat* het een Ni-Zn-ferriet is. Bloch-wandrelaxatie is afwezig *doordat* er geen beweeglijke Bloch-wanden zijn *doordat* de kristallieten klein zijn *doordat* het heet geperst is.

Het zal de lezer niet moeilijk vallen ook andere in dit artikel behandelde voorbeelden in het schema terug te vinden.

[26] A. J. Bosman en C. Crevecoeur, Phys. Rev. **144**, 763, 1966.
[27] Voor toepassingen zie b.v. E. Andrich, Philips techn. T. **30**, 174, 1969.
[28] O. Saburi, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1159, 1959.
W. Heywang, Solid-State Electronics **3**, 51, 1961 en Z. angew. Phys. **16**, 1, 1963/64.
J. B. MacChesney en J. F. Potter, J. Amer. Ceramic Soc. **48**, 81, 1965.
G. H. Jonker, Solid-State Electronics **7**, 895, 1964 en Mat. Res. Bull. **2**, 401, 1967.
E. Andrich en K. H. Härdtl, Philips techn. T. **26**, 285, 1964/65.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Philips techn. T. 32, 106-107, 1971, no. 4

Het sorteren van kwartsbuis voor hogedruk-kwiklampen

Een van de parameters die bij de fabricage van hogedruk-kwiklampen constant gehouden moeten worden wil men een reproduceerbaar produkt krijgen, is de kwikdampdruk in de lamp. Ideaal zou zijn wanneer men lampen kon maken met een gelijk volume, zodat het voldoende zou zijn ze alle te vullen met een zelfde hoeveelheid kwik. Dit is evenwel niet mogelijk, aangezien de ontladingsbuizen, de zg. branders, van bepaalde typen hogedruk-kwiklampen vervaardigd worden van kwarts (*fig. 1*) en het uitgangsmateriaal hiervoor, kwartsbuis, vrijwel niet op grote schaal te vervaardigen is met een nauwkeurig constante binnendiameter. Een uitweg biedt hier sorteren van het uitgangsmateriaal in een aantal partijen met voldoend kleine spreiding in binnendiameter, om dan vervolgens per partij de kwikvulling aan de diameter aan te passen.

Behalve in de binnendiameter wordt ook in de wanddikte van de kwartsbuis een geringere spreiding verlangd dan bij massaproduktie kan worden bereikt. Het verwekingstraject van kwarts is nl. zeer kort, zodat bij het maken van de kneep de verhitting van het materiaal nauwkeurig moet worden gedoseerd. Dit betekent dat bij een volledig gemechaniseerde produktie de wanddikte van het uitgangsmateriaal niet te zeer mag variëren.

Aan het mechanisch meten van wanddikte en binnendiameter kleven bezwaren: het is tijdrovend en geeft kans op beschadiging. Bovendien is het niet mogelijk de binnendiameter te bepalen met behulp van kalibers, doordat kwartsbuis doorgaans onrond is. Wij hebben daarom een methode ontwikkeld om met behulp van een televisiecamera zowel wanddikte als binnendiameter snel en zonder mechanisch contact te meten.

Bij de meting wordt een buisje aan één uiteinde schuin van opzij belicht. Het andere uiteinde wordt dan als een lichte ring tegen een donkere achtergrond waargenomen door een daartoe opgestelde televisiecamera. Het videosignaal dat deze camera levert, bevat nu informatie die geschikt is voor het bepalen van de oppervlakte van de dwarsdoorsnede zowel van de buiswand, als van het inwendige van de buis. Bij die beeldlijnen welke het beeld van de buisdoorsnede snijden, vertoont het videosignaal een of twee positieve blokvormige impulsen (*fig. 2*). De totale tijdsduur van al deze impulsen kan gemeten worden en is een maat voor de doorsnede van de buiswand. De tijden tussen twee opeenvolgende impulsen op een beeldlijn leveren, gesommeerd over alle beeldlijnen, een maat voor de inwendige doorsnede van de buis.

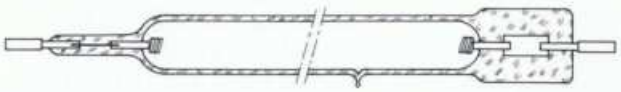


Fig. 1. De „brander" van een hogedruk-kwiklamp, bestaande uit een kwartsbuisje waarin aan weerszijden een elektrode. De elektrische aansluitingen aan de elektrodes zijn dunne molybdeenbandjes, vacuümdicht ingesmolten in een kneep. Om de constructie van de kneep te laten zien, is het linkerdeel van de brander t.o.v. het rechterdeel over 90° verdraaid getekend. In het midden de afgesmolten pompstengel. Niet getekend is de aan één zijde aangebrachte hulpelektrode voor het ontsteken. De brander wordt gemonteerd in een buitenballon, gevuld met stikstof tot een druk van ca. 25×10^3 Pa. De binnenzijde van deze ballon is bedekt met een fosfor, die de geëmitteerde UV-straling omzet in zichtbaar licht.

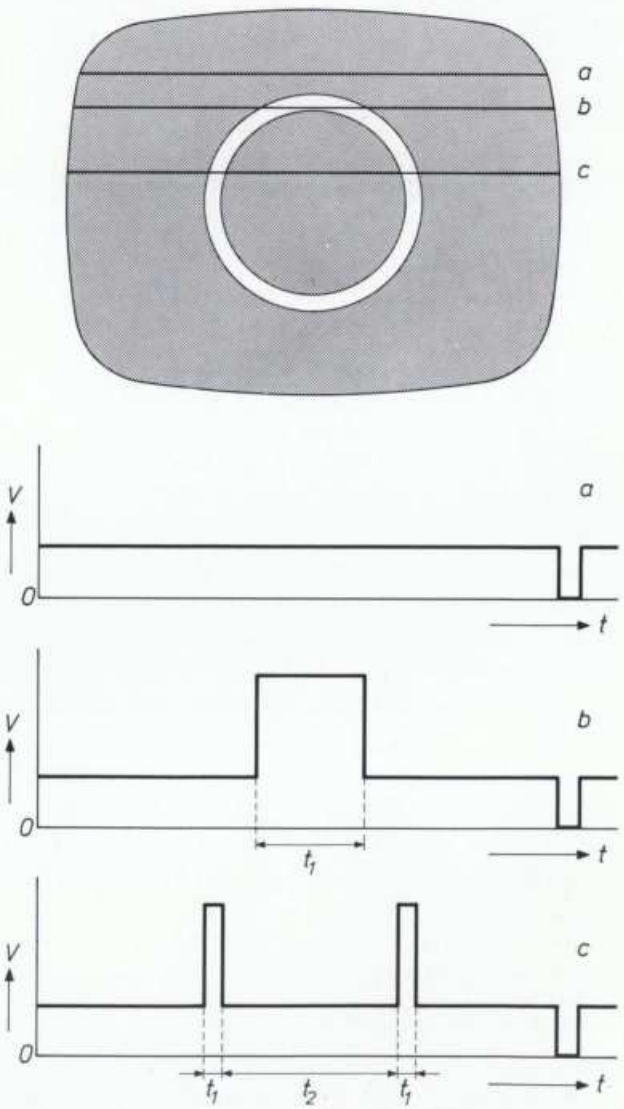


Fig. 2. Principe van de metingen. Bovenaan is het beeld getekend dat op een monitor verschijnt en een drietal beeldlijnen, *a*, *b* en *c*. Daaronder staan de videosignalen voor deze drie beeldlijnen. Optellen van alle tijden t_1 levert een maat voor de oppervlakte van de doorsnede van de buiswand. Het totaal van de tijden t_2 is een maat voor de oppervlakte van het inwendige van de buis.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

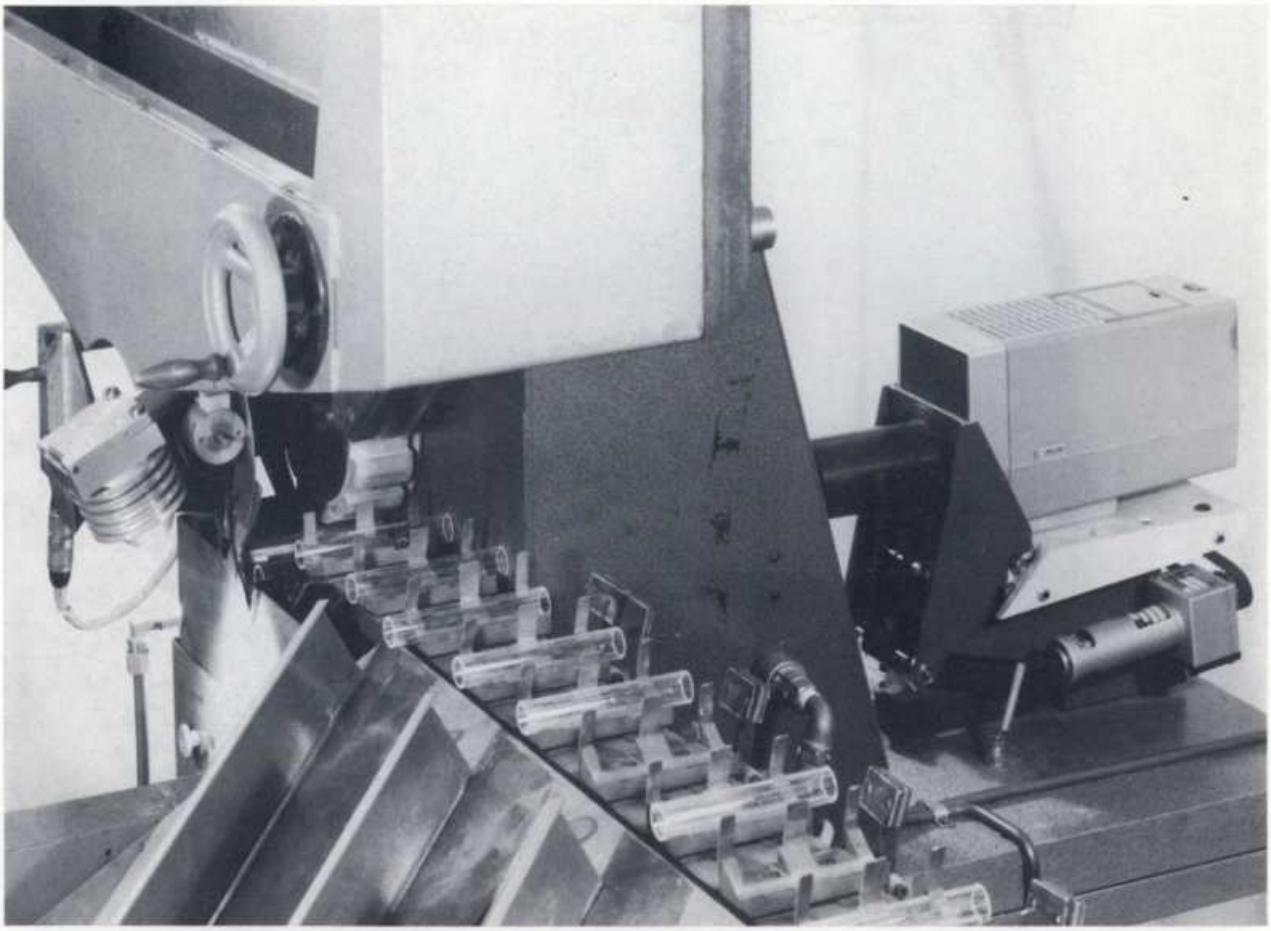


Fig. 3. De sorteermachine. Bovenaan de voorraadbunker, daaronder de wals die de buisjes een voor een in de meetpositie legt. Bij de meting wordt een buisje van links verlicht en van rechts waargenomen met een televisiecamera. Na de meting wordt het buisje opgenomen door de transportketting op de voorgrond. Naast de ketting aan een zijde een aantal hamers, die door uitwerpmagneten bewogen kunnen worden. Zo wordt het buisje in de met zijn afmetingen corresponderende bak naast de ketting gedeponeerd.

Wij hebben voor produktiedoeleinden een sorteermachine gebouwd, gebaseerd op dit principe (*fig. 3*), die als volgt werkt.

Een van gleuven voorziene draaiende wals neemt de buisjes, die op de juiste lengte gesneden zijn voor verdere verwerking, een voor een uit een voorraadbunker en legt ze in de meetpositie. Een bekleding met dempend materiaal zorgt ervoor dat het buisje snel stilligt. In de meetpositie wordt het buisje, zoals reeds beschreven, aan één zijde verlicht en aan de andere zijde waargenomen met een televisiecamera. De eigenlijke meting vergt slechts 0,02 s, aangezien hiervoor slechts één raster wordt gebruikt. Na de meting wordt het buisje opgenomen door een transportketting die het langs een twintigtal uitwerpposities voert.

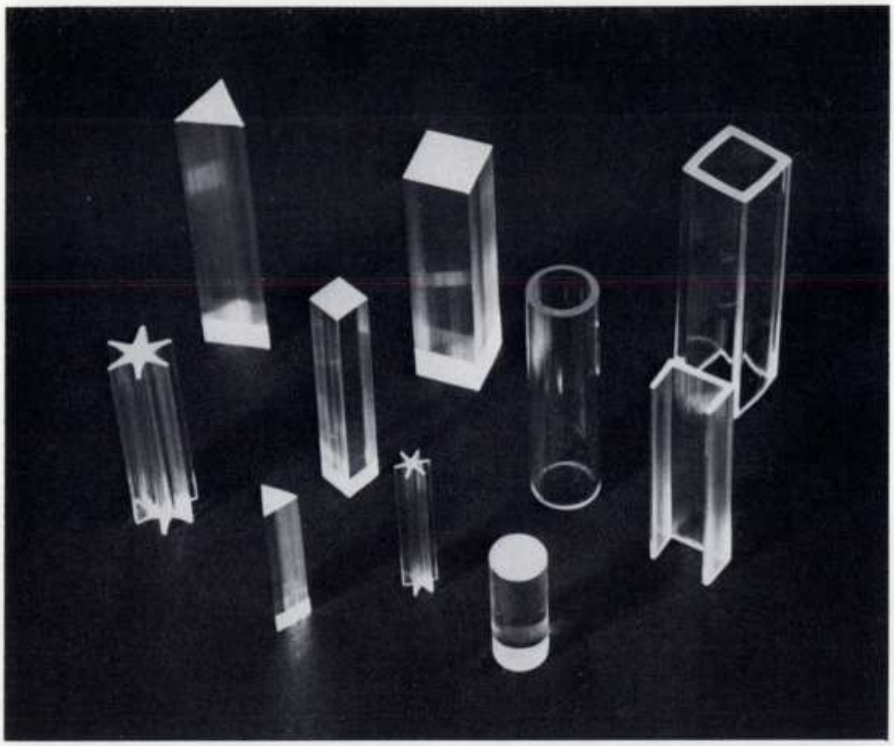
Tevoren zijn in een geheugen de grenzen vastgelegd voor de maten van de doorsnede van de buisjes die men wil verzamelen in de bij de uitwerpposities geplaatste bakjes. De aan ieder buisje gemeten waarden worden nu ook in het geheugen opgeborgen en daarin vervolgens, synchroon met de beweging van de transportketting, doorgeschoven. Telkens wanneer de gemeten waarden voor een buisje in een bepaalde positie binnen de voor deze positie ingestelde grenzen vallen, wordt een uitwerpmagneet bekrachtigd die het buisje in het corresponderende bakje doet belanden. De afgebeelde machine is in staat om buisjes te selecteren in 20 klassen waarvan de grenzen te voren kunnen worden gekozen. Het tempo is hierbij 6000 buisjes per uur.

P. G. Havas

Ir. P. G. Havas, medewerker van Philips' Hoofdindustriegroep Licht, Eindhoven.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023



Extrusie van glas

E. Roeder

De laatste jaren zijn allerlei nieuwe glassoorten ter beschikking gekomen waarvoor de bestaande verwerkingsmethodes zich niet altijd even goed lenen. Daardoor is de belangstelling toegenomen voor nieuwe methodes. In onderstaand artikel worden de mogelijkheden besproken van extrusie van glas. Deze methode is o.a. zeer geschikt voor glassoorten die een sterke neiging tot kristallisatie vertonen.

Extrusie is een in de metaal- en kunststofindustrie tegenwoordig veel toegepaste methode voor het maken van staven en buizen van verschillend profiel [1]. In beginsel is het een heel eenvoudige methode, die uit een tweetal vormen bestaat. Bij *directe* extrusie perst men met een zuiger (stempel) een hoeveelheid materiaal die zich in een cilinder bevindt, door de naar verhouding kleine opening van een mondstuk (matrijs), zie *fig. 1a*. Het materiaal wordt hierbij van te voren tot een zekere temperatuur verhit om de weerstand tegen vervorming te verminderen. Men verkrijgt met deze eenvoudige wijze van extrusie staven, waarvan het profiel wordt bepaald door de vorm van de matrijsopening. Wil men buizen in plaats van staven maken, dan moet een doorn in de matrijsopening aangebracht worden (fig. 1*b*). Bij de hier beschreven methode voor de vervaardiging van staaf en buis bewegen de stempel en het geperste materiaal zich in dezelfde richting.

Bij *indirecte* extrusie gebruikt men een *holle* stempel, waarop de matrijs bevestigd is. Door hiermede druk uit te oefenen op het materiaal, perst men dit in het inwendige van de stempel (fig. 1*c*). Het geperste materiaal vloeit dan dus in de richting, tegengesteld aan die van de stempel. Tussen de cilinderwand en het materiaal treden in dit geval geen wrijvingskrachten op — beide zijn ten opzichte van elkaar in rust. Hoewel deze methode dientengevolge minder persdruk vergt, brengt het gebruik van een holle stempel zoveel moeilijkheden met zich mee dat indirecte extrusie nog slechts in bijzondere gevallen wordt toegepast.

Dr.-Ing. E. Roeder, medewerker van Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH, Aken.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

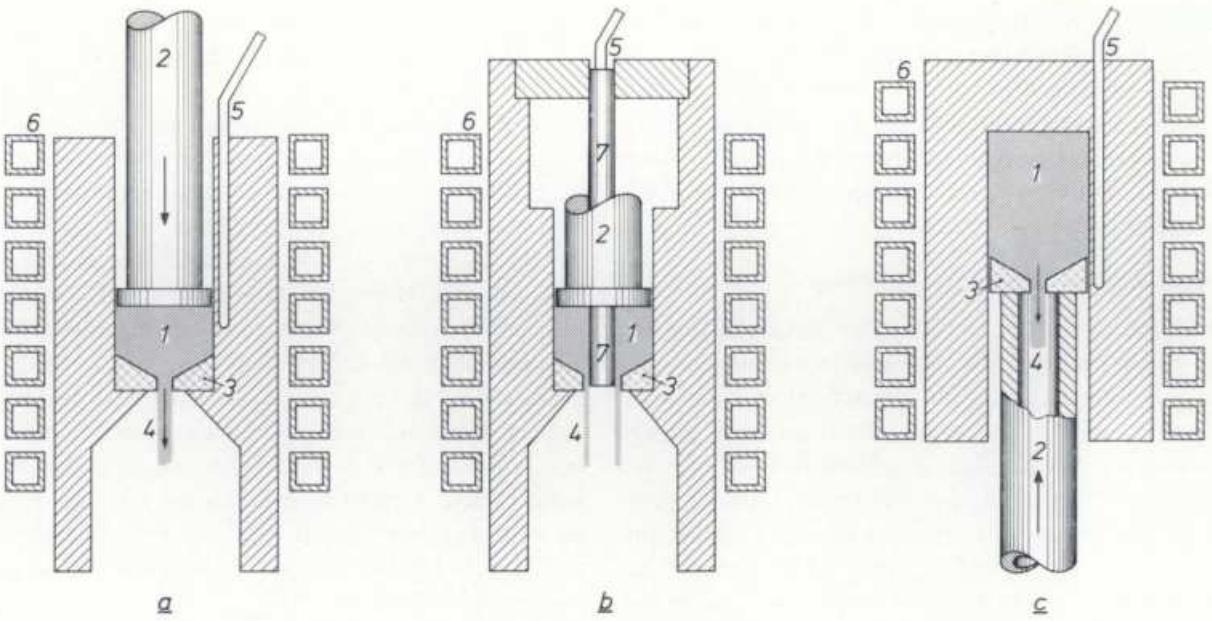


Fig. 1. Schematische voorstelling van de drie typen extrusieapparaten: *a*) voor directe extrusie van staven (stempel en glas bewegen zich in dezelfde richting), *b*) voor directe extrusie van buizen en *c*) voor indirecte extrusie van staven (stempel en glas bewegen zich in tegengestelde richting). *1* het te extruderen materiaal. *2* stempel. *3* matrijs. *4* produkt. *5* thermo-element (in *b* is dit slechts gedeeltelijk zichtbaar; de lasplaats bevindt zich hier aan het uiteinde van de holle doorn *7*). *6* hoogfrequentspoel voor de verhitting.

In de glasindustrie is extrusie tot dusver een weinig gebruikelijke methode. Dit komt vermoedelijk doordat tot nu toe voornamelijk glassoorten werden gebruikt die met de conventionele methodes —gieten, blazen, trekken, persen, walsen — zonder moeilijkheden en op economische wijze verwerkt konden worden. Sinds enige tijd neemt echter de belangstelling toe voor nieuwe soorten glas met speciale chemische en fysische eigenschappen, en soms met een sterk afwijkende samenstelling, waarvoor de extrusie zich beter blijkt te lenen dan de gebruikelijke methodes [2]. In sommige gevallen is deze methode zelfs de enig mogelijke.

We willen er nog op wijzen dat extrusie ook bij glas de mogelijkheid biedt om op eenvoudige wijze staven en buizen van zeer uiteenlopend profiel te maken, zie de titelfoto.

Voor welke glassoorten biedt extrusie voordelen?

Korte glazen

Uit het oogpunt van verwerkingsmogelijkheden is een van de belangrijkste eigenschappen van glas de viscositeit. Het viscositeitstraject dat doorlopen kan worden, omvat niet minder dan 17 machten van tien. We geven als voorbeeld in *fig. 2* de viscositeit-temperatuurcurve van gewoon natronkalkglas. Alleen binnen bepaalde grenzen, in het zg. werkgebied, kunnen de verschillende wijzen van verwerking plaatsvinden. In de figuur zijn de werkgebieden aangegeven voor blazen (*b*), persen (*p*) en trekken (*d*).

Wanneer de viscositeit sterk met de temperatuur varieert, correspondeert met het werkgebied een klein temperatuurtraject. Bij glassoorten waarbij dit het geval is, de zg. korte glazen, kan gedurende de verwerking dus maar een kleine verandering in de tem-

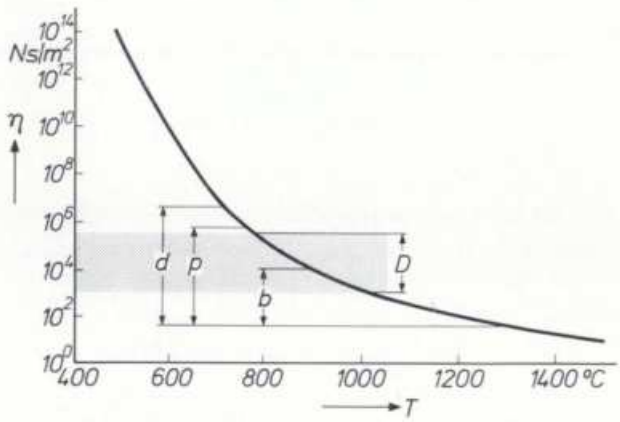


Fig. 2. Viscositeit-temperatuurcurve voor natronkalkglas. Weergegeven zijn de viscositeitstrajecten voor blazen (*b*), persen (*p*) en trekken (*d*). Tevens is het traject weergegeven waarin ontglazing (kristallisatie) optreedt (*D*). Extrusie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij waarden van de viscositeit tussen 10^5 en 10^7 Ns/m².

[1] Zie b.v. C. E. Pearson en R. N. Parkins, The extrusion of metals, Chapman and Hall, Londen 1960; R. Chadwick, Metallurg. Rev. **4**, 189, 1959; E. C. Bernhardt, Processing of thermoplastic materials, Reinhold, New York 1959.

[2] Zie b.v. B. Frank, E. Roeder en S. Scholz, Ber. Dtsch. Keram. Ges. **45**, 231, 1968; E. Roeder, J. non-cryst. Solids **5**, 377, 1971.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

peratuur worden toegelaten. Dit vormt een probleem bij b.v. het trekken van glas met de hand, aangezien de afkoeling tijdens deze wijze van verwerking aanzienlijk is. Bij extrusie blijft daarentegen de temperatuur van de zone waarin het eigenlijke proces plaatsvindt, vrijwel constant. Dit maakt extrusie heel geschikt voor het verwerken van korte glazen.

Glazen met sterke kristallisatieneiging

Bij extrusie is het te verwerken glas nagenoeg aan alle zijden omgeven door wanden: de cilinder waarin het materiaal zich bevindt, de stempel en de matrijs. Hierdoor wordt de mogelijkheid geboden grotere krachten op het glas uit te oefenen dan wanneer het glas maar in één richting wordt belast, zoals bij voorbeeld bij trekken. Dit betekent dat in het geval van extrusie de vormgeving bij een hogere viscositeit, en dus ook bij een lagere temperatuur, uitgevoerd kan worden dan wanneer er een conventionele methode wordt toegepast. Beschikt men over drukken van de orde van grootte van 10^8 N/m² (enige duizenden atmosferen), dan kan men gaan tot een viscositeit van 10^7 Ns/m² (10^8 poise), vgl. fig. 2. Dit is een groot voordeel als men glassoorten wil verwerken die een sterke neiging tot kristallisatie hebben. Zoals men in fig. 2 kan zien, ligt het viscositeitsgebied *D* waarin die neiging tot kristalliseren sterk optreedt, midden in het werkgebied van de conventionele methodes. Dit beperkt de mogelijkheden van de conventionele methodes voor de genoemde glazen. Bij extrusie kan men „boven" het gevaarlijke gebied blijven.

Men heeft daarbij een wat smallere marge dan bij de conventionele glazen (ca. 10^6-10^7 Ns/m²). De bovengrens van het werkgebied is uiteraard dezelfde, maar de ondergrens — d.i. de bovengrens van het kristallisatiegebied, die bepaald wordt door de ionenbeweeglijkheid — ligt bij instabiele glazen hoger. (Bij conventionele glazen ligt de genoemde grens bij slechts ca. 10^5 Ns/m².)

Een voorwaarde voor het werken met instabiele glassoorten is ook dat men speciale maatregelen treft om de cilinders te vullen; men kan niet, zoals gebruikelijk, een stuk glas in een passende vorm gieten en dit in de cilinder plaatsen, daar de kristallisatie dan reeds in sterke mate zou zijn ingetreden. Men dient het glas in kleine hoeveelheden uit de smeltoven te halen en snel te laten afkoelen, dat wil zeggen „frit" te maken. Door de snelle afkoeling wordt de kristallisatie onderdrukt. Dit gebeurt ook indien men het uitgangsmateriaal verhit in b.v. een plasmaboog, waarbij het glas in kleine druppeltjes smelt, die dan tijdens hun val afkoelen. Langs deze weg is men tevens in staat bepaalde materialen in glasvorm te krijgen die langs andere weg niet in deze toestand te krijgen zijn [3].

We willen nog laten zien welke structuur glas kan krijgen dat door extrusie, uitgaande van „frit", gemaakt wordt (*fig. 3*). Deze structuur hangt sterk af van de temperatuur. Hoe hoger de temperatuur is geweest, hoe sterker in het algemeen de glaskorrels met elkaar zijn versmolten. In fig. 3*b* zijn de korrelgrenzen nog duidelijk te vinden.

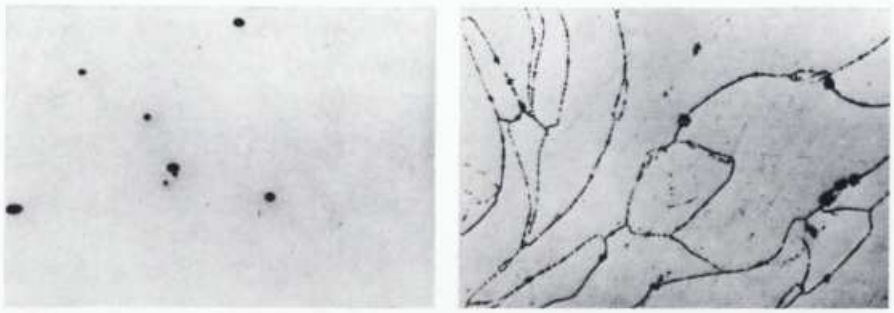


Fig. 3. Slijpplaatjes van produkten, verkregen door extrusie van „frit". *Links:* boriumsilicaatglas, geëxtrudeerd bij een temperatuur van 860 °C, een druk van 10^7 N/m² en een viscositeit van $10^{4.7}$ Ns/m². *Rechts:* calciumaluminaatglas, geëxtrudeerd bij een temperatuur van 880 °C, een druk van 3×10^7 N/m² en een viscositeit van $10^{6.7}$ Ns/m². Bij het boriumsilicaatglas zijn de korrels sterk ineengevloeid, bij het calciumaluminaatglas zijn de korrelgrenzen nog duidelijk in het produkt aanwezig. Een afstand van 1 cm in de foto is ongeveer 100 µm. Als etsmiddel is geconcentreerd HNO_3 gebruikt.

Hoogsmeltende glazen

We hebben reeds aangestipt dat werken bij een hogere viscositeit dan bij de conventionele methodes tevens wil zeggen: werken bij een lagere temperatuur; afhankelijk van de steilheid van de viscositeit-temperatuurcurve kan de temperatuur 70 à 250 °C lager gekozen worden (*fig. 4*). Dit betekent een voordeel — energiebesparing — voor alle glassoorten, maar in het bijzonder voor de hoogsmeltende glassoorten. De energiebesparing wordt dan aanzienlijk, en ook wordt de temperatuurregeling minder moeilijk. Extrusie van

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

kwartsglas is mogelijk bij ongeveer 1750 °C, terwijl het smelten en trekken van dat glas een temperatuur van ongeveer 2000 °C vraagt.

Door te werken bij een lagere temperatuur, en dus ook bij een hogere viscositeit, kan de oppervlaktespanning zijn invloed in mindere mate doen gelden. Dit biedt het voordeel dat produkten met een scherp, niet-afgerond profiel verkregen kunnen worden, zie ook hiervoor de titelfoto.

Het apparaat

Het door ons ontwikkelde extrusieapparaat voor glas onderscheidt zich niet wezenlijk van dat voor metalen of kunststoffen. Als materiaal wordt bij niet al te hoge temperatuur en druk hittevast Cr-Ni-staal gebruikt; als de eisen zwaarder worden, moet men een legering op nikkelbasis gebruiken. Dit laatste materiaal kan gebruikt worden tot een temperatuur van ongeveer 950 °C een druk van 10^8 N/m². Wordt een nog hogere temperatuur vereist, dan komt grafiet in aanmerking. Als men grafiet gebruikt, mag de druk echter niet hoger worden dan 3×10^7 N/m².

De persdruk wordt hydraulisch op de stempel overgebracht, en wordt tijdens de extrusie met een drukrege-

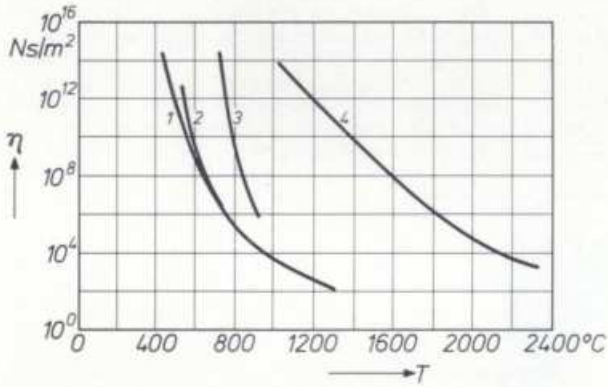


Fig. 4. Viscositeit-temperatuurcurve voor een aantal glassoorten die aan extrusie zijn onderworpen. Curve *1* een boriumsilicaatglas (Philips no. 28). Curve *2* een alkalikalkglas. Curve *3* een calciumaluminaatglas. Curve *4* kwartsglas. De maximale waarde van de viscositeit waarbij de verwerking kan plaatsvinden, is bij extrusie hoger dan bij de conventionele methodes, waardoor de werktemperatuur lager kan zijn.

laar constant gehouden. De verhitting kan naar keuze inductief, met een verwarmingsspiraal of met een gasbrander geschieden. De temperatuur wordt in de buurt van de matrijsopening gemeten en geregeld met behulp van een thermo-element. Bij het ontwerpen van het apparaat moet men er nauwlettend op toezien dat de temperatuurverdeling rotatiesymmetrisch wordt, daar anders de staaf of de buis gekromd uit de matrijsopening treedt.

[3] B. Frank en J. Liebertz, Glastechn. Ber. **41**, 253, 1968.

Het stromingsgedrag van het glas

Een inzicht in het stromingsgedrag van glas bij de extrusietemperatuur kan men zich verschaffen door het vloeipatroon van het glas te beschouwen. Dit vloeipatroon kan op een eenvoudige manier zichtbaar worden gemaakt (*fig. 5*). De cilinder wordt hiertoe gevuld

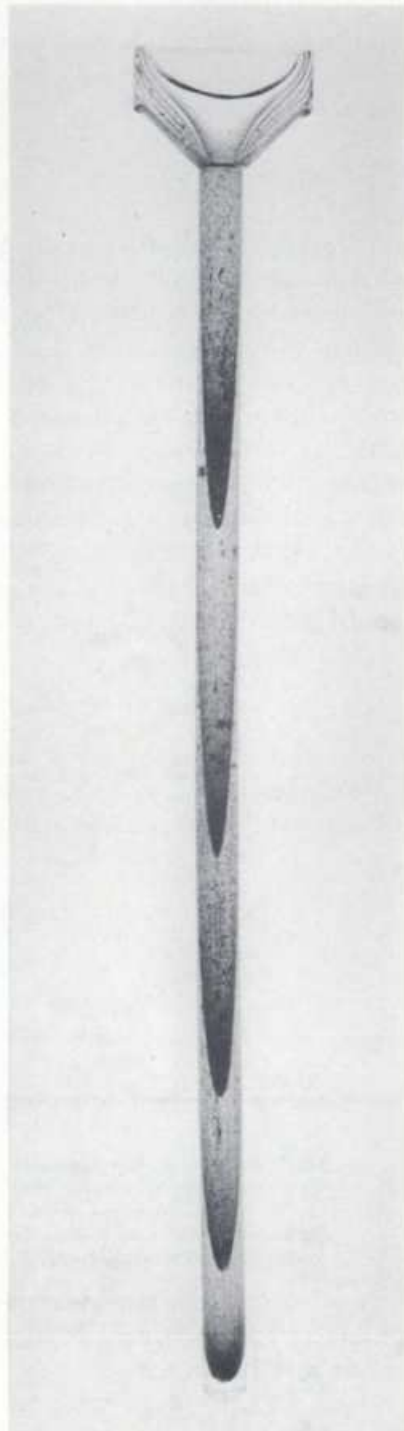


Fig. 5. Het vloeipatroon bij extrusie van een alkalikalkglas door een matrijs van grafiet met een openingshoek van 90°. In de cilinder zijn zeven heldere, doorzichtige glazen schijven geplaatst, waartussen de kleurstof Cr_2O_3 gestrooid is. De verplaatsing van de grensvlakken gedurende de extrusie is op deze wijze duidelijk te volgen. Extrusietemperatuur 750 °C; viscositeit $10^{6,2}$ Ns/m²; druk 10^7 N/m²; diameter uittreeopening 5 mm.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

met schijven glas waartussen een kleurstofpoeder, b.v. groen Cr_2O_3-poeder, gestrooid wordt. Na enige extrusie ontstaat een staaf zoals in de figuur getoond wordt. Goed is te zien dat het materiaal in de binnenste zone veel sneller vloeit dan aan de rand. Het vloeipatroon vertoont een paraboolvormig karakter. De vraag rijst dan ook of de snelheidsverdeling in overeenstemming is met de wet van Poiseuille voor laminaire stromingen door buizen met een lengte die groot is ten opzichte van de diameter:

$$v(x) = \frac{\Delta p}{4\eta l}(r^2 - x^2). \qquad (1)$$

Hierin is $v(x)$ de snelheid op de afstand x van de hartlijn van de buis (het matrijskanaal), Δp het drukverschil tussen de twee uiteinden van de buis, l de lengte en r de straal van de buis en η de dynamische viscositeit. Aan de wand ($x = r$) is $v(x)$ volgens deze wet gelijk nul.

Of de stroming ten gevolge van extrusie in het geval van glas inderdaad voldoet aan de wet van Poiseuille, kunnen we nagaan door gemeten waarden van de stroomsnelheid uit te zetten tegen het aangelegde drukverschil Δp (*fig. 6*). Men verkrijgt dan een rechte, in overeenstemming met de vergelijking voor het debiet V, die uit verg. (1) door integratie wordt verkregen:

$$V = \frac{\pi \Delta p r^4}{8\eta l}. \qquad (2)$$

De theoretische curve (punt-streep-lijn) komt goed overeen met de experimentele curve *1*, verkregen bij gebruik van een matrijs van een legering op nikkelbasis.

cm/min kan bedragen. Bij het bestaan van een sterke kristallisatieneiging moeten lagere temperaturen en daarmee lagere snelheden geaccepteerd worden.

Profielnauwkeurigheid

Bij het extruderen door metalen matrijzen met cirkelvormige doorsnede hebben wij steeds geconstateerd dat de diameter van het produkt ca. 10% groter is dan die

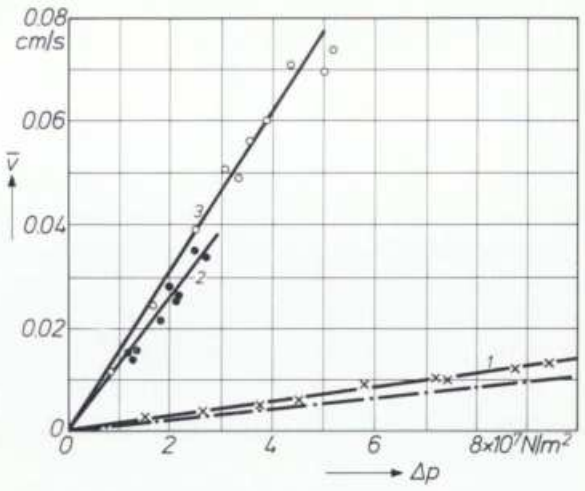


Fig. 6. De extrusiesnelheid $\bar{v}$ (het debiet V gedeeld door πr^2) van een alkalikalkglas uitgezet tegen het drukverschil Δp tussen de uiteinden van het matrijskanaal. Er is met lage snelheden gewerkt ten einde constante experimentele condities te handhaven. Extrusietemperatuur 680 °C; viscositeit $10^{7.67}$ Ns/m²; diameter en lengte van het matrijskanaal resp. 4 en 10 mm. De punt-streep-lijn is de theoretische curve volgens Poiseuille. *1*, *2* en *3* zijn experimentele curven verkregen bij gebruik van matrijzen van resp. een legering op nikkelbasis, boriumnitride en grafiet. De grotere helling bij *2* en *3* hangt samen met het optreden van „slip" aan de wand.

Fig. 7. De doorsnede van geëxtrudeerd alkalikalkglas bij gebruik van een matrijs van Cr-Ni-staal (links), en bij gebruik van een matrijs van grafiet (rechts), vergeleken met de doorsnede van de matrijs (midden). We zien dat in het eerste geval het geëxtrudeerde glas „uitbuikt", in het tweede geval niet. Extrusietemperatuur 650 °C; viscositeit $10^{7.4}$ Ns/m²; druk 10^7 N/m²; lengte driehoekszijde 15 mm.

Wordt evenwel een matrijs van grafiet of boriumnitride gebruikt (curven *2* en *3*), dan zijn de curven nog wel recht, maar zij vertonen een veel grotere helling. Dit is te verklaren door aan te nemen dat bij deze zelfsmerende materialen het glas langs de wand „slipt", hetgeen tot een grotere vloeisnelheid leidt.

Om een indruk te geven van de snelheid van het extrusieproces, zij hier vermeld dat deze bij glazen met een geringe kristallisatieneiging (waarbij de temperatuur hoog gekozen kan worden) enkele tientallen

van de matrijsopening. Bij extruderen door een matrijs van grafiet is dit echter niet het geval.

Bij ronde profielen zijn deze diameterveranderingen niet storend, omdat ze gemakkelijk door een verandering van de matrijsopening zijn te corrigeren. Niet-ronde profielen geven echter aanleiding tot meer gecompliceerde afwijkingen, die niet zo eenvoudig te corrigeren zijn. Zo verkrijgt men bij een driehoekige opening in een matrijs van Cr-Ni-staal een staaf met een doorsnede als geschetst in *fig. 7* (links) — de zij-

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

wanden „buiken uit". Bij een zelfde matrijs van grafiet vinden we geen afwijking (fig. 7 rechts).

Een verklaring van dit verschijnsel moet men mogelijk zoeken in de afkoeling van de glasmassa, waardoor een koudere, meer visceuze buitenlaag ontstaat, die door het met hogere snelheden uittredende centrale deel van de glasmassa wordt „opgeblazen" [4]. Als een matrijs van grafiet wordt gebruikt, is ten gevolge van het mantelglas niet groter is dan die van het kernglas. Bij een grotere uitzettingscoëfficiënt van het kernglas komt de mantel na het afkoelen onder druk te staan, waartegen het glas goed bestand is.

Zoals men gemakkelijk kan inzien, is bij deze uitvoering van stulpextrusie de dikte van de mantel niet over de gehele lengte constant. Een produkt met een constante dikte van de mantel kan men realiseren met

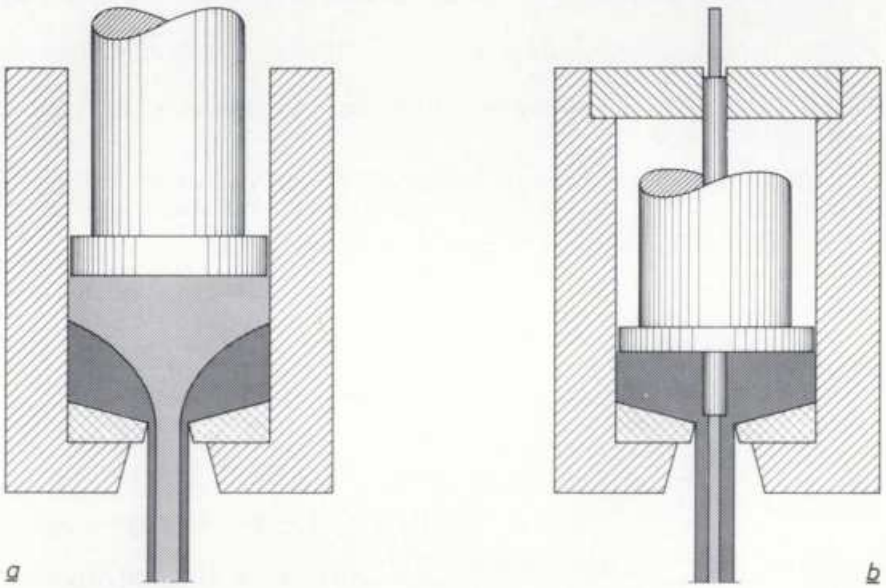


Fig. 8. Principe van twee wijzen van stulpextrusie. In (*a*) wordt uitgegaan van twee schijven verschillend glas (licht- en donkergrijs). De onderste schijf levert de mantel, de bovenste schijf de kern. Bij (*b*) is de kern van te voren aangebracht in een holle doorn.

„slip" aan de wand het verschil in snelheid tussen buitenlaag en binnenmassa zoveel geringer dat dit effect niet merkbaar optreedt.

Stulpextrusie

Het karakteristieke vloeipatroon bij extrusie biedt nog de mogelijkheid voor een interessante variant van het procédé, die we stulpextrusie genoemd hebben en die we tot slot van dit artikel willen bespreken. Dit is een vorm van extrusie waarbij men staven of buizen verkrijgt met een mantel van een andere glassoort eromheen. De eenvoudigste wijze waarop men dit kan realiseren, is dat men twee schijven van verschillend glas op elkaar legt en deze extrudeert (*fig. 8a*). Er wordt als het ware een buis over een staaf of buis gestulpt. De voorwaarden voor deze methode zijn dat de viscositeiten van de twee glassoorten niet te veel van elkaar verschillen en dat de uitzettingscoëfficiënt van behulp van een apparaat als in fig. 8*b* is weergegeven. Hierbij wordt het kernglas van te voren reeds in een holle doorn aangebracht. Het wordt dan eerst verhit tot de temperatuur waarbij de viscositeit de gewenste waarde heeft, en vervolgens wordt het mantelglas er overheen gestulpt. Volgens dezelfde methode kan ook een kern van metaal met glas omgeven worden. Ten aanzien van de uitzettingscoëfficiënt geldt dan dezelfde eis als bij de eerder besproken methode.

Samenvatting. Extrusie biedt bij glas interessante mogelijkheden voor de vormgeving van „korte" glazen, glazen met een sterke kristallisatieneiging en hoogsmeltende glazen. Met deze methode kunnen staven en buizen van zeer uiteenlopend profiel vervaardigd worden. Hierbij kunnen snelheden bereikt worden van enige tientallen cm/min. Van het vloeipatroon gedurende extrusie kan een goed beeld verkregen worden door te werken met schijven glas waartussen een kleurstof gestrooid is. Als het mondstuk (matrijs) van Cr-Ni-staal is, beantwoordt het stromingsgedrag aan de wet van Poiseuille. Wordt het glas geperst door een matrijs van grafiet, dan vertoont het glas „slip" aan de wand. In het eerste geval „buikt" het glas enigszins „uit" bij het uittreden uit de opening, in het tweede geval niet. Ten slotte wordt een variant van de methode beschreven, de zg. stulpextrusie, waarbij een staaf of buis verkregen wordt die omgeven is door een mantel van een andere glassoort. Als kern kan ook metaal gebruikt worden.

[4] Mogelijk spelen hier ook visco-elastische effecten een rol, zie b.v. A. C. Merrington, Nature **152**, 663, 1943, en J. Serrin in Handbuch der Physik VIII/1, Springer, Berlijn 1959, in het bijzonder blz. 242.

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Recente wetenschappelijke publikaties

Deze publikaties zijn afkomstig van medewerkers van laboratoria en fabrieken, behorende tot of samenwerkende met ondernemingen van het Philipsconcern, in het bijzonder van medewerkers van de navolgende research-laboratoria:

Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven *E*
Mullard Research Laboratories, Redhill (Surrey), Engeland *M*
Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquée, Limeil-Brévannes (Val-de-Marne), Frankrijk *L*
Philips Forschungslaboratorium Aachen GmbH, Weißhausstraße, 51 Aachen, Duitsland *A*
Philips Forschungslaboratorium Hamburg GmbH, Vogt-Kölln-Straße 30, 2000 Hamburg 54, Duitsland *H*
MBLE Laboratoire de Recherches, 2 avenue Van Becelaere, 1170 Brussel (Boitsfort), België *B*

Van de meeste dezer publikaties zullen binnenkort overdrukken beschikbaar zijn. Men kan deze aanvragen bij het betrokken laboratorium (zie de codeletter) of bij de Administratie van Philips' Natuurkundig Laboratorium, Eindhoven.

G. A. Acket: Recombination and trapping in epitaxial *n*-type gallium arsenide.
Philips Res. Repts. **26**, 261-278, 1971 (No. 4). *E*

C. S. Aitchison & B. H. Newton: Varactor-tuned X band Gunn oscillator using lumped thin-film circuits.
Electronics Letters **7**, 93-94, 1971 (No. 4). *M*

G. A. Allen: The performance of negative electron affinity photocathodes.
J. Physics D **4**, 308-317, 1971 (No. 2). *M*

J. A. Appels & M. M. Paffen: Local oxidation of silicon; new technological aspects.
Philips Res. Repts. **26**, 157-165, 1971 (No. 3). *E*

V. Belevitch: Relationships between design parameters of very selective filters.
Electronics Letters **6**, 585, 1970 (No. 18). *B*

V. Belevitch & Y. Genin: Cascade decomposition of lossless 2-ports.
Philips Res. Repts. **26**, 326-340, 1971 (No. 4). *B*

G. Blasse, A. Bril & J. A. de Poorter: Radiationless transitions in the Eu^{3+} center in $LaAlO_3$.
J. chem. Phys. **53**, 4450-4453, 1970 (No. 12). *E*

R. Bleekrode: Some recent spectroscopic investigations of low-pressure oxyacetylene flames.
Analytical Flame Spectroscopy, editor R. Mavrodineanu, Philips Technical Library, Eindhoven 1970, pp. 411-430. *E*

H. Bouma (Institute for Perception Research, Eindhoven): Visual recognition of isolated lower-case letters.
Vision Res. **11**, 459-474, 1971 (No. 5).

C. J. Bouwkamp, P. Janssen & A. Koene: Note on pantactic squares.
Math. Gazette **54**, 348-351, 1970. *E*

P. Branquart & J. Lewi: Structure d'un compilateur ALGOL 68.
Congrès AFCET, Paris 1970, pp. 5.4.138-152. *B*

H. B. G. Casimir: Computers in medicine — Why?
Hart Bull. **1**, 33-35, 1970 (No. 2). *E*

H. B. G. Casimir: Microwave and optical generation and amplification.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 0.1-0.6. *E*

R. Cosier, A. Wise, A. Tressaud (Faculté des Sciences de Bordeaux), **J. Grannec** (Fac. Sci. Bordeaux), **R. Olazcuaga** (Fac. Sci. Bordeaux) **& J. Portier** (Fac. Sci. Bordeaux): Sur de nouveaux composés fluorés ferrimagnétiques à structure wébérite.
C.R. Acad. Sci. Paris **271C**, 142-145, 1970 (No. 2). *M*

H. J. van Daal & K. H. J. Buschow: Kondo effect in some intermetallic compounds of Ce.
Phys. Stat. sol. (a) **3**, 853-871, 1970 (No. 4). *E*

P. Delsarte: BCH bounds for a class of cyclic codes.
SIAM J. appl. Math. **19**, 420-429, 1970 (No. 2). *B*

J. P. Deschamps: Maximal classes of solutions of Boolean equations.
Philips Res. Repts. **26**, 249-260, 1971 (No. 4). *B*

R. A. van Doorn: Nieuwe displaytechnieken, 1) Op zoek naar goede beelden, 2) Van telwerk tot platte televisiebuis.
Natuur en Techniek **39**, 123-129 & 196-206, 1971 (Nos. 4 & 5). *E*

G. Eschard, J. Graf & R. Polaert: High-speed shutter tubes of biplanar and proximity focusing design: improvements through introduction of a microchannel wafer.
IEEE Trans. **ED-17**, 986-989, 1970 (No. 11). *L*

A. J. Fox & P. W. Whipps: Longitudinal quadratic electro-optical effect in KTN.
Electronics Letters **7**, 139-140, 1971 (No. 5/6). *M*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

Z. van Gelder: Calculation of non-linearities of the calibration curves in atomic absorption flame spectroscopy.
Spectrochim. Acta **25B**, 669-681, 1970 (No. 12). *E*

Y. Genin: Minimum-fuel orbital transfers with low-thrust rockets.
Philips Res. Repts. Suppl. 1971, No. 2. (Part of thesis, Liège 1969.) *B*

J. J. Goedbloed: On the up-converted noise of IMPATT diode oscillators.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 12.36-12.40. *E*

R. G. Gossink: Properties of vitreous and molten alkali molybdates and tungstates.
Thesis, Eindhoven 1971. *E*

H. C. de Graaff: A modified charge-control theory for saturated transistors.
Philips Res. Repts. **26**, 191-215, 1971 (No. 3). *E*

G. Groh: Holographische Methoden in der IC-Technologie.
Mikroelektronik 4 (Vortr. Kongreß INEA, München 1970), 162-179, 1971. *H*

J. de Groot & M. T. Vlaardingerbroek: Some numerical results on modes of oscillation in a transferred-electron device.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 20.34-20.39. *E*

P. A. H. Hart, J. A. Pals, J. Prins & C. A. G. Stricker: Noise-measuring set-up for devices under low-gain conditions.
Philips Res. Repts. **26**, 216-228, 1971 (No. 3). *E*

J.-P. Hazan & J. Haisma: Higher order non linear effects in some organic compounds.
Optics Comm. **2**, 343-348, 1970 (No. 7). *L*

J.-P. Hazan, J. Haisma, G. Marie & J. Nussli: Real-time oscilloscope observation of an ultrafast photodiode response to mode-locked laser pulses.
IEEE J. **QE-6**, 744-745, 1970 (No. 11). *L*

D. Hennings & K. H. Härdtl: The distribution of vacancies in lanthana-doped lead titanate.
Phys. Stat. sol. (a) **3**, 465-474, 1970 (No. 2). *A*

B. Hill: Verknüpfung von Nachrichtenkanälen mit digitalen Lichtablenkern.
Nachrichtentechn. Z. **23**, 549-552, 1970 (No. 11). *H*

T. Holtwijk, W. Lems, A. G. H. Verhulst & U. Enz: Light modified switching properties of garnets and ferrites.
IEEE Trans. **MAG-6**, 853-857, 1970 (No. 4). *E*

B. B. van Iperen & H. Tjassens: Measurement of large-signal impedance, optimum ac voltage and efficiency of Si pnn$^+$, Ge npp$^+$ and GaAs Schottky-barrier avalanche transit time diodes.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 7.27-7.32. *E*

M. Jung: Untersuchungen an elektrophotographischen Selen-Schichten mit Röntgenstrahlung.
Thesis, Karlsruhe 1970. *A*

H. Kalter, J. J. H. Schatorjé & E. Kooi: Electric double layers in MIS structures with multilayered dielectrics.
Philips Res. Repts. **26**, 181-190, 1971 (No. 3). *E*

D. Kasperkovitz: A new monolithic tristable element.
Solid-State Electronics **13**, 715-716, 1970 (No. 6). *E*

D. Kasperkovitz: The hook-emitter transistor: a proposed amplifier with high gain-bandwidth product.
Solid-State Electronics **13**, 1025-1031, 1970 (No. 7). *E*

H. G. Kock & D. de Nobel: Technology of silicon Schottky barrier IMPATT diodes.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 7.1-7.3. *E*

E. Kooi, J. G. van Lierop, W. H. C. G. Verkuijlen & R. de Werdt: LOCOS devices.
Philips Res. Repts. **26**, 166-180, 1971 (No. 3). *E*

H. de Lang: Interferometric methods for the study of non-linear anisotropy in a lasing gas.
Optical Instruments and Techniques, Proc. Conf. Univ. of Reading 1969, pp. 125-130; 1970. *E*

R. J. Meijer: De Philips stirlingmotor (bewerkt door **H. van Ginkel**).
Chem. Weekblad **66**, No. 44, 58-62, 30 okt. 1970. *E*

D. Meyer-Ebrecht: Entwurfsprinzipien für Präzisions-Relaxationsoszillatoren.
Mikroelektronik 4 (Vortr. Kongreß INEA, München 1970), 391-403, 1971. *H*

K. Mouthaan: Characterization of nonlinear interactions in avalanche transit-time oscillators, frequency multipliers, and frequency dividers.
IEEE Trans. **MTT-18**, 853-862, 1970 (No. 11). *E*

K. Mouthaan: Low-frequency multiplication noise in silicon avalanche transit-time diodes.
Philips Res. Repts. **26**, 298-325, 1971 (No. 4). *E*

G. T. M. Neelen: Vacuum brazing of complex heat exchangers for the Stirling engine.
Welding J. **49**, 381-386, 1970 (No. 5). *E*

D. de Nobel & R. P. Tijburg: Improved method for the fabrication of GaAs microwave devices.
Proc. MOGA Conf., Amsterdam 1970, pp. 9.1-9.3. *E*

J. M. Noothoven van Goor: Donors and acceptors in bismuth.
Thesis, Leiden 1971. *E*

R. J. van de Plassche: A new high speed operational amplifier.
Mikroelektronik 4 (Vortr. Kongreß INEA, München 1970), 336-350, 1971. *E*

J.-C. Richard, P. Saget & G.-A. Boutry (Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris): Contribution à l'étude des propriétés photoélectriques du sodium pur préparé et conservé dans l'ultravide.
C.R. Acad. Sci. Paris **271B**, 1098-1100, 1970 (No. 22). *L*

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!

www.freeservicemanuals.info 11/14/2023

E. Roeder: Extrusion of glass.
J. non-cryst. Solids **5**, 377-388, 1971 (No. 5). *A*

P. Schagen: Electronic aids to night vision.
Phil. Trans. Roy. Soc. London A **269**, 233-263, 1971 (No. 1196). *M*

P. J. Severin: Four-point-probe resistivity measurements on silicon heterotype epitaxial layers with altered probe order.
Philips Res. Repts. **26**, 279-297, 1971 (No. 4). *E*

J. M. Shannon, J. Stephen (A. E. R. E., Harwell, England) & **J. H. Freeman** (A. E. R. E., Harwell): Ion doping of M.O.S. structures.
Proc. Int. Conf. on properties and use of MIS structures, Grenoble 1969, pp. 593-604. *M*

A. M. Stark: Computer methods for electrostatic field determination and ray tracing in image intensifiers.
Computer Aided Design **1**, No. 3, 3-10, 1969. *M*

A. Thayse: Boolean differential calculus.
Philips Res. Repts. **26**, 229-246, 1971 (No. 3). *B*

C. H. F. Velzel: Measurement of surface roughness by interferential contrast — an application of shearing interferometry to the study of phase objects.
Optical Instruments and Techniques, Proc. Conf. Univ. of Reading 1969, pp. 238-248; 1970. *E*

C. H. F. Velzel: Small phase differences in holographic interferometry.
Optics Comm. **2**, 289-291, 1970 (No. 6). *E*

J. Vlietstra & D. K. Wielenga: PHILCON.
Numerical Control Programming Languages, Proc. 1st Int. IFIP/IFAC Proclamat Conf., Rome 1969, pp. 53-70; 1970. *E*

H. Weinerth: Integrierte lineare Breitbandverstärker.
Tagungsbroschüre der VDE-Fachtagung Elektronik 1970, Hannover, pp. 104-113. *E*

F. F. Westendorp: Nonaging cold-pressed $SmCo_5$ magnets.
IEEE Trans. **MAG-6**, 472-474, 1970 (No. 3). *E*

F. F. Westendorp & A. G. Rijnbeek: A transducer to measure forces under high pressure.
Rev. sci. Instr. **41**, 1881-1882, 1970 (No. 12). *E*

Inhoud van Electronic Applications **30**, No. 2, 1970:

B. J. Leenhouts: Graphical analysis of reflections on long lines (pp. 45-52).
J. M. Siemensma: Simulation of a READ-only memory with the MOS READ-WRITE memory FDQ106 (pp. 53-63).
A. H. Hilbers: High-frequency wideband power transformers (pp. 64-73).
D. J. G. Janssen: Dynamic drive circuits for multiple-decade indicator tubes (pp. 74-86).

Inhoud van Electronic Applications **30**, No. 3, 1970:

Channel electron multipliers: single channels and channel plates (pp. 89-97).
M. J. Köppen: P-I-N diode aerial switches for the 160 MHz communication band (pp. 98-103).
H. W. Evers & J. Peerlings: Rules for the design of short series-heater chains in hybrid television receivers (pp. 104-108).
B. A. Bland: High-voltage silicon rectifier stacks (pp. 109-116).
J. G. Versteeg: Line oscillator using a silicon controlled switch (pp. 117-119).
J. M. Rosa Bunge: Addendum to the article "Instrument for measuring incremental inductance" in Vol. 29, No. 4 (p. 120).

Inhoud van Mullard Technical Communications **12**, No. 111, 1971:

E. C. Snelling: Design of power transformers having ferrite cores (pp. 2-26).
M. Keohane: Pulse-modulator thyristor BTW35 as a radar magnetron driver (pp. 27-29).
B. Goudswaard: Solid aluminium electrolytic capacitors, 121-series (pp. 30-36).

Inhoud van Valvo Berichte **16**, No. 4, 1971:

V. Dubravec: Permanentmagnetische Wechselfeldfokussierung bei Klystrons (pp. 95-126).

Jaargang 32, 1971, no. 4 blz. 89-116 Verschenen 26 november 1971

Digitized in Heiloo the Netherlands Not for sale!